RHAC

MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR
A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York · G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris · F. FEIGL - Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley · H. LIEB - Graz · F. A. PANETH - Mainz
R. STREBINGER - Wien · C. L. WILSON - Belfast
M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS
E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER - Philadelphia
R. BELCHER - Birmingham · N. D. CHERONIS - New York
F. HECHT - Wien · W. KIRSTEN - Uppsala · A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago · A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge · M. L. WILLARD - State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF
M. K. ZACHERL - Wien

1958
ZWEITES HEFT
MIT 48 TEXTABBILDUNGEN
ABGESCHLOSSEN AM 20. JANUAR 1958

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1958

Mikrochim. Acta

Die Zeitschrift

„Mikrochimica Acta"

erscheint ab 1957 zu einem festen Jahresbezugspreis. Im Jahre 1958 wird ein Band von etwa 800 Seiten Umfang zum Jahresbezugspreis von S 660.—, DM 110.—, sfr. 113.—, $ 26.—, £ 9/7/- erscheinen. Der Band setzt sich aus 6 Heften zusammen, die in Abständen von etwa 2 Monaten herausgegeben werden.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als 1½ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Eingangs der Manuskripte bei der Redaktion.

Für die Zeitschrift bestimmte Manuskripte aus USA. und Canada sind zu senden an:

Editor of „Mikrochimica Acta", Department of Chemistry, Queens College, Flushing, N. Y., USA. (Dr. A. A. Benedetti-Pichler)

Sonstige Manuskripte in englischer Sprache sind zu senden an:

Dr. C. L. Wilson, Department of Chemistry, The Queen's University, Belfast

Manuskripte in französischer Sprache sind zu senden an:

Prof. Clément Duval, Laboratoire de Recherches micro-analytiques de l'E. N. S. C. P., 11, rue Pierre Curie, Paris, 5

Manuskripte in deutscher Sprache sind zu senden an:

Prof. Dr. M. E. Zacherl, Wien, I., Mölkerbastei 5

Geschäftliche Mitteilungen sind zu richten an:

Springer-Verlag, Wien, I., Mölkerbastei 5
Fernsprecher: 63 76 71 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien

Grundsätzlich werden nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, diese auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen. Mit der Annahme und Veröffentlichung des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder auf den Verlag über. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

1958 **Inhaltsverzeichnis** 2. Heft

Seite

Monfeuga, Suzanne. Observations sur l'emploi des compteurs à cathode externe pour le dosage du tritium 177

Szabó, Z. G., M. T. Beck und **K. Tóth.** Colorimetric Determination of the Fluoride Ion Based on Interference with Extractability 181

Dupuis, Thérèse, et **J. Dupuis.** L'analyse des roches dolomitiques par dosage thermogravimétrique simultané du calcium et du magnésium 186

Hayes, O. B., and **J. Winterburn.** Studies in Qualitative Inorganic Analysis. V 197

Belcher, R., R. Harrison, and **W. I. Stephen.** Studies in Qualitative Inorganic Analysis. VI 201

Tanaka, M. Méthode de précipitation à p_H constant des oxydes hydratés: Principe et applications en microanalyse du chrome et du molybdène 204

Bril, J. Détermination spectrophotométrique de l'aluminium et du fer dans les siliciums industriels 212

Pietsch, R. Metallfällungen mit Mono- und Dimethylarsinsäure 220

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Paris, Service d'isotopes, 11, Rue Pierre Curie, Paris V^e

Observations sur l'emploi des compteurs à cathode externe pour le dosage du tritium

Par

Suzanne Monfeuga

Avec 4 Figures

(Reçu le 3 juin 1957)

L'emploi de compteurs de type Maze[1–4] pour le dosage du tritium dans des échantillons d'hydrogène gazeux a été proposé par *Grenon* et *Viallard*[4,5]. Ces compteurs, faciles à utiliser[5], sont néanmoins sujets à des perturbations, que certains auteurs ont, soit prévues, soit observées[6–8].

Les compteurs à cathode externe comportent essentiellement une coque de verre cylindrique, recouverte d'une couche de graphite colloïdal, qui constitue la cathode, et un fil mince de tungstène tendu dans l'axe du cylindre, qui constitue l'anode. L'utilisation de ces compteurs pour le dosage du tritium nécessitant des lavages répétés de l'enceinte où se font les décharges, il est particulièrement important de protéger la cathode de tout contact humide, qui aurait pour effet de délayer la couche graphitée et de rendre ainsi conductrice toute la surface de l'enveloppe: dans ce cas, les traces de graphite abandonnées sur les parties isolantes perturbent le fonctionnement des compteurs en provoquant la formation de décharges parasites le long de l'isolant.

Il est à présumer que les anomalies observées dans le fonctionnement des compteurs se relient à des perturbations apportées au mécanisme normal de décharge au travers du mélange de remplissage (alcool + argon). Ce mécanisme est bien connu[6,7,11,12]. En pénétrant à l'intérieur du compteur, la particule produit un certain nombre de paires d'ions. Les électrons se dirigent vers le fil, une avalanche est déclenchée, des photons UV sont émis par le gaz rare excité. Ces photons sont absorbés par les molécules d'alcool, cependant que la décharge se propage le long du fil[9,10].

Les ions positifs, dont la mobilité est beaucoup plus faible que celle des électrons, restent pratiquement immobiles par rapport à ceux-ci; il en résulte au voisinage de l'anode un abaissement du champ suffisant pour qu'il ne s'y déclenche plus d'avalanche.

Dans la masse du gaz, les collisions entre ions Ar^+ et molécules $R \cdot OH$ s'accompagnent du transfert de charge[6]:

$$Ar^+ + R \cdot OH \rightarrow Ar + R \cdot OH^+ + h\nu$$

lequel a lieu parce que le potentiel d'ionisation de l'alcool est de 11,3 eV alors que celui de l'argon est 15,68 eV.

Les ions polyatomiques $R \cdot OH^+$ ont les plus grandes chances d'être neutralisés avec décomposition en arrivant au voisinage de la cathode, et l'émission secondaire — que peuvent provoquer les photons émis au cours du processus de neutralisation — est neutralisée elle-même par ces ions polyatomiques.

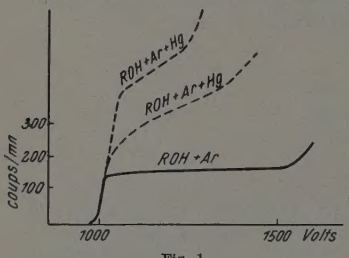


Fig. 1

Avec le mélange utilisé dans nos diverses expériences (mélange standard de *Trost*: 9 cm Hg d'alcool, 1 cm Hg d'argon), trois types d'anomalies de fonctionnement ont été observées:

1° Mouvement trop élevé, pente très forte, sans amélioration au cours du temps.

2° Mouvement élevé, pente acceptable, sans amélioration au cours du temps.

3° Mouvement légèrement trop élevé, pente correcte, amélioration lente avec le temps.

Le premier type d'anomalies (Fig. 1) s'est manifesté au cours d'une période de forte chaleur. Il se relie à la présence de mercure dans le gaz. A la température des expériences (35° C), la tension de vapeur de mercure, environ 10 fois plus élevée qu'à 20° C ($6 \cdot 10^{-3}$ au lieu de $8 \cdot 10^{-4}$ mm Hg)[13], était suffisante pour que les compteurs soient contaminés par le mercure des manomètres; des ions Hg^+ peuvent se former par le transfert[8]:

$$Hg + R \cdot OH^+ \rightarrow Hg^+ + R \cdot OH + h\nu;$$

comme les ions Hg^+ ont un potentiel d'ionisation de 10,4 et seulement, il n'y a pas transfert de charge avant la cathode, où se produit une émission secondaire. Cette perturbation cesse si l'on prend la précaution d'isoler les compteurs du manomètre pendant le pompage, les compteurs ayant été préalablement rincés à l'eau acidulée. Il faut environ une vingtaine d'heures d'évacuation sur le fil de tungstène chauffé pour que le fonctionnement redevienne normal.

Le deuxième type d'anomalies (Fig. 2) s'observe lorsque l'argon est souillé d'oxygène; celui-ci donne, comme Cl_2 ou CO_2, de gros ions négatifs[7], qui peuvent atteindre le fil après que la gaine d'ions positifs se soit suffisamment éloignée pour ne plus abaisser assez le champ électrique au voisinage du fil. Il en résulte des impulsions parasites. L'effet cesse dès que l'on remplace l'argon souillé par de l'argon spectroscopiquement pur.

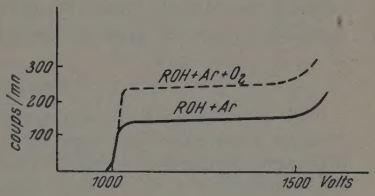


Fig. 2

Le troisième type d'anomalies (Fig. 3 et Fig. 4) a été observé pour des compteurs ayant subi les traitements suivants:

a) lavage au détersif, b) rinçage à l'eau ordinaire, c) lavage à l'eau acidulée, d) trois lavages à l'eau distillée, e) un lavage à l'alcool rectifié.

Le mouvement propre, initialement trop élevé de 20%, se stabilisait en une dizaine de jours (alors que 24 h sont d'habitude un maximum). Il apparaît que cette normalisation trouve sa source essentiellement dans une modification de l'état de surface, qui se stabilise lentement, peut-être à la faveur d'un calaminage par les produits de décomposition de l'alcool.

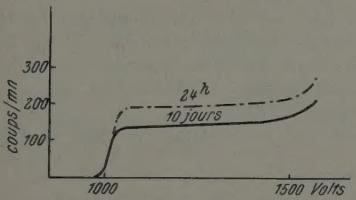


Fig. 3

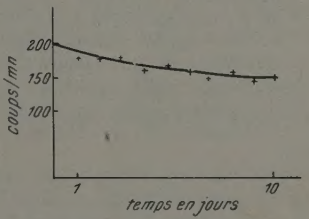


Fig. 4

En évitant soigneusement la présence du mercure et d'oxygène dans les compteurs et en vérifiant la stabilisation du mouvement propre avant de les mettre en service, il est possible d'utiliser les compteurs Maze pour la détermination du tritium dans les composés organiques. L'hydrogène tritié, introduit dans les compteurs, est obtenu par réduction de l'eau tritiée fournie par la combustion de la substance étudiée. Les méthodes mises en œuvre ont été décrites dans des publications antérieures[15]. La précision des mesures est de quelques pourcent.

Résumé

Dans l'utilisation des compteurs Geiger-Müller du type Maze pour l'analyse des substances organiques tritiées, l'auteur observe trois types

de perturbations: il indique qu'ils proviennent respectivement de traces d'oxygène, de traces de vapeur de mercure et d'une modification de l'état de surface du verre constituant la coque du compteur et les précautions à prendre pour les éviter.

Zusammenfassung

Bei der Verwendung von Geiger-Müller-Zählern (Typus Maze) für die Analyse tritiumhältiger organischer Substanzen konnten drei Arten von Störungen beobachtet werden. Sie werden durch Sauerstoffspuren, Quecksilberdampfspuren oder durch eine Zustandsänderung der Oberfläche der Schale des Zählgerätes verursacht. Die zur Vermeidung dieser Fehler geeigneten Maßnahmen werden angegeben.

Summary

When using Geiger-Müller counters of the Maze type in the analysis of organic materials containing tritium, the author has observed three types of disturbances. She points out that they arise respectively from: traces of oxygen, traces of mercury vapor, and from the modification of the state of the glass surface constituting the shell of the counter. The precautions needed to avoid these faults are stated.

Bibliographie

[1] *R. Maze*, J. physique Radium **7**, 164 (1946).
[2] *M. L. Mac Knight* et *R. L. Chasson*, Rev. Sci. Instruments **22**, 700 (1951).
[3] *R. Favre* et *Ch. Haenny*, Helv. Physica Acta **26**, 53 (1953).
[4] *M. Grenon* et *R. Viallard*, J. chim. phys. **49**, 623 (1952).
[5] *M. Grenon* et *R. Viallard*, J. physique Radium **13**, 310 (1952).
[6] *D. Blanc*, J. physique Radium **14**, 260 (1953).
[7] *R. Meunier*, *M. Bonpas* et *J. P. Legrand*, J. physique Radium **14**, 630 (1953).
[8] *Om. Parkash*, Physic. Rev. **80**, 303 (1950).
[9] *E. Vieille* et *R. Scherer*, C. r. acad. sci., Paris **231**, 964 (1949).
[10] *D. Halliday*, Introductory Nuclear Physics. New York: Wiley. 1955. p. 190.
[11] *S. A. Korf* et *R. D. Present*, Physic. Rev. **65**, 274 (1944).
[12] *S. A. Korf*, Electron and Nuclear Counters. New York: Van Nostrand. 1947. p. 95.
[13] *P. Pascal*, Chimie minérale. T. 8. Paris: Masson. 1933. p. 816.
[14] *M. Yasin*, *R. Ahmed* et *P. S. Gill*, Nature **167**, 647 (1951).
[15] *L. Corval* et *R. Viallard*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 231.

Institute for Inorganic and Analytical Chemistry, University of Szeged, Hungary

Colorimetric Determination of the Fluoride Ion Based on Interference with Extractability

By

Z. G. Szabó, M. T. Beck und K. Tóth

With 3 Figures

(Received June 21, 1957)

Several colorimetric determinations of fluoride are based on the complex-forming action of the fluoride ion. In the presence of fluoride ion colored but relatively unstable metal complexes are transformed into colorless fluoro complexes. Consequently the decrease in the extinction may be used as a measure of the fluoride concentration. Among these methods the "ferric thiocyanate"[2] and the "zirconium-alizarin lake" procedures, because of their simplicity and high sensitivity, have been most widely applied.

On the other hand, it is known that the sensitivity of colorimetric determinations of metals may be greatly increased by use of extraction with an organic solvent. Such extraction methods cannot be applied directly to the determination of anions. Nevertheless, it is obvious that the sensitivity of colorimetric determinations based on the fading produced by anions could be increased by measuring the change of extinction in the organic phase after shaking with a suitable solvent, i. e. by determining amount of interference with extraction caused by the anion[3]. From the point of view of the practical application of the principle of interference with extraction, the ferric thiocyanate-fluoride system has been examined.

In respect of the sensitivity of the determination of fluoride the extraction plays two rolles. In consequence of the extraction of the neutral $Fe(SCN)_3$ complex, the thiocyanate being present in excess in comparison with the ferric ions, the equilibrium will be shifted in the direction of the formation of the thiocyanato-complexes; thus the possibility of the formation of the fluoride complex decreases. On the other hand, as a result of the extraction, the colored substance is confined

within a smaller volume; thus the sensitivity increases because of the increase of concentration. Consequently, the conditions must be chosen so that the latter effect overcompensates the former one thus achieving an increased sensitivity for the determination.

Experimental

Instruments: The colorimetric measurements were carried out with a Pulfrich photometer; Filter: S 50; Cuvet: 1 and 2 cm. The p_H was controlled with a Radiometer PHM Type 22.

Solutions: $2.5 \cdot 10^{-4}$ *M* $FeNH_4(SO_4)_2$ solution: 0.1206 g Merck c. p. $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ was dissolved in a perchloric acid solution of $p_H = 1.9$ and the volume was made up to 1000 ml with the same solution.

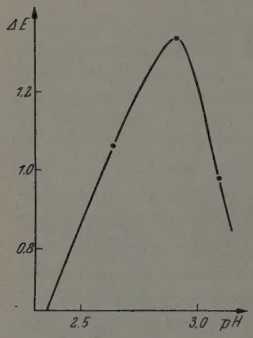


Fig. 1. The effect of p_H

0.1 *M* NaSCN: 8.1081 g Merck c. p. NaSCN was dissolved in 1000 ml of twice-distilled water.

0.001 *M* NaF: 0.042 g Merck c. p. NaF was dissolved in 1000 ml of twice-distilled water. The solution was stored in a bottle coated with paraffin wax.

0.001 *M* Na_2SiF_6: 0.1881 g c. p. Na_2SiF_6 was dissolved in 1000 ml of twice-distilled water. This solution was also kept in a vessel coated with paraffin wax.

The measurements were carried out as follows:

After diluting the required solutions the p_H was controlled i. e. adjusted to the prescribed value, and the volume was made up to 50 ml. Thereafter the solution was poured into a separating funnel and shaken with 15 ml *n*-amyl alcohol. The colorimetric measurement on the alcoholic solution was carried out after the separation of the phases.

The results of the experiments carried out in order to chose the proper p_H value are shown in Fig. 1.

In the ferric thiocyanate method as usually applied to the determination of the fluoride ion the procedure is carried out at a p_H value of 2 since the absorbancy of the ferric-thiocyanate system shows a maximum at that value. From the point of view of the determination of fluoride, however, the most favourable p_H value is obviously that at which the diminution of extinction by the fluoride ion is the greatest. The occurrence of the maximum can be ascribed to the fact that the dissociation of hydrogen fluoride and hydrogen thiocyanate will be repressed at low p_H values, while at higher values the Fe(III)hydroxo complexes form. It

may be noted that increase in the p_H of the aqueous layer prolongs the time required for clearing. At an optimum p_H value of 2.9 this is about 10–15 minutes, and can be considerably reduced by centrifuging. The high sensitivity to p_H is, at the same time, the weak point of the determination, because it requires the p_H to be adjusted very precisely ($\pm$ 0.03).

Fig. 2 shows the effect of the concentration of thiocyanate on the extinction. The maximum can be easily interpreted here also.

With decreasing concentration of thiocyanate the concentration of the neutral complex that can be extracted decreases, while with increasing thiocyanate concentration the formation of fluoride complexes as well as that of the thiocyanate complexes is repressed. The calibration curve plotted under optimal conditions is shown in Fig. 3.

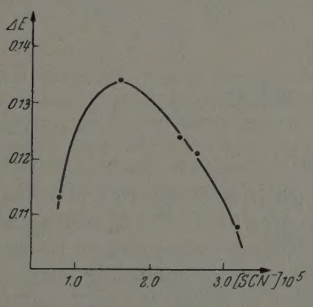


Fig. 2. The effect of thiocyanate concentration

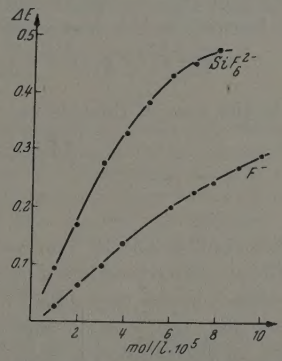


Fig. 3. The calibration curves of the fluoride and silicofluoride ions

As the curve shows 10 μg/50 ml of fluoride ion can be determined. According to literature data the least amount of fluoride that can be determined by the usual ferric thiocyanate procedure is 30 μg/50 ml[1]. According to our experience this value is too low and this sensitivity can be reached only if the p_H of the solution is 2.9 instead of 2, as generally recommended.

Change in temperature only exerts some effect on the partition equilibrium in the range of 15–25° C, while the complex equilibria do not vary in that temperature range to an appreciable extent. If the determination is not carried out at the calibration temperature, the calibration curve can be applied; but the blank must be measured at the actual temperature.

The effect of some ions which often accompany the fluoride ion has been examined. The interfering effect of calcium and magnesium exceeds the limit of experimental error above $5 \cdot 10^{-3}$ M, that of sulphate above 10^{-4} M, and that of chloride above $5 \cdot 10^{-3}$ M concentration. In

addition, phosphate, various organic anions and aluminium interfere strongly. The fluoride ion must therefore be separated from these interfering substances.

For this purpose the silicofluoride method proved to be the most suitable. Experiments were carried out to determine the effect of the silicofluoride ion on extraction. These experiments showed that under the above conditions 100–800 μg/50 ml of silicofluoride can be determined. (This represents a lower limit of about 20 μg F^-.) The calibration curve is shown in Fig. 3. The concentration of the fluoride ions as well as that of the silicofluoride ion are given as molarities and comparison of the two calibration curves indicates that interference with extraction by silicofluoride is considerably smaller than that by fluoride. This is so because in the case of silicofluoride the effective reaction is

$$SiF_6^{2-} + Fe^{3+} + 2\,H_2O = SiO_2 + 4\,H^+ + FeF_6^{3-}$$

and in the case of fluoride ion it is

$$6\,F^- + Fe^{3+} = FeF_6^{3-}.$$

Procedure

First 5 ml of $2.5 \cdot 10^{-4}$ molar $FeNH_4(SO_4)_2$ and then 8 ml of 0.1 molar NaSCN are introduced into a 50-ml measuring flask. The fluoride solution to be determined is then added in an amount corresponding to 10–100 μg fluoride ion, the solution first having been carefully neutralized. The volume of the solution is made up almost to 50 ml, the p_H is checked, and if is necessary is adjusted to a value of exactly 2.9. Then the volume is adjusted to 50 ml and is shaken vigorously in a separating funnel with 15 ml of *n*-amyl alcohol. After the separation of the phases, which can be promoted by centrifugation, extinction of the amyl alcoholic phase is measured with an S 50 filter. A blank is carried out at the same time. The amount of fluoride is determined to $\pm$ 5% from the difference of the extinctions, using the calibration curve. Silicofluoride is determined in the same way.

Some results are summarized in Table I.

Table I

Taken μg F^-	Found μg F^-	Δ μg	Δ%
28.50	29.45	+ 0.95	+ 3.33
38.00	39.90	+ 1.90	+ 5.00
38.00	39.90	+ 1.90	+ 5.00
66.50	65.55	— 0.95	— 1.43
76.00	73.63	— 2.37	— 3.12
76.00	72.20	— 3.80	— 5.00

Summary

The sensitivity of colorimetric determinations based on reduction of extinction by complex-forming anions can be increased by measuring the change of absorbancy in the organic phase after shaking with a suitable solvent, i. e. by determining the interference of the anion with extractability. This principle has been applied to the determination of the fluoride ion.

Zusammenfassung

Die Empfindlichkeit kolorimetrischer Bestimmungen, die auf Herabsetzung der Extinktion durch komplexbildende Anionen beruhen, kann durch Messung der Absorptionsänderung in der organischen Phase nach Schütteln mit einem geeigneten Lösungsmittel, das heißt durch Bestimmung der durch das Anion verminderten Extrahierbarkeit, erhöht werden. Dieses Prinzip wurde auf die Bestimmung von Fluoridion angewendet.

Résumé

La sensibilité des déterminations colorimétriques basée sur l'effet de diminution d'extinction dû à des anions donnant lieu à la formation de complexes peut être accrue par la variation de l'absorption dans la phase organique après agitation avec un solvant approprié, ce qui revient à déterminer l'effet d'empêchement d'extraction dû à l'anion. Ce principe a été appliqué au dosage de l'ion fluorure.

Literature cited

[1] *M. M. Feldman*, Zav. Lab. **10**, 208 (1941).

[2] *R. S. Ingols, E. H. Shaw, W. H. Eberhardt*, and *J. C. Hildebrand*, Analyt. Chemistry **22**, 799 (1950).

[3] *Z. G. Szabó, M. T. Beck* and *K. Tóth*, Naturwiss. **43**, 156 (1956).

Laboratoire de Recherches microanalytiques, E. N. S. C. P., 11, rue Pierre Curie, Paris, et Laboratoire de Géologie, Institut National Agronomique, 16, rue Claude Bernard, Paris

L'analyse des roches dolomitiques par dosage thermogravimétrique simultané du calcium et du magnésium

Par

Thérèse Dupuis et **Jacques Dupuis**

Avec 4 Figures

(Reçu le 15 juillet 1957)

I. Principe de dosage

L'analyse des roches dolomitiques, à la fois calciques et magnésiennes, offre certaines difficultés.

Il est en effet difficile de doser gravimétriquement le calcium et le magnésium en présence l'un de l'autre par suite de leur tendance à coprécipiter. On sait par exemple que le précipité d'oxalate de calcium obtenu à partir d'une solution contenant ces deux métaux comporte une surcharge d'oxalate de magnésium. L'étude critique du dosage gravimétrique du calcium en présence de magnésium effectuée par *S. Peltier* et *C. Duval*[1] montre l'importance de cet entraînement. Elle fournit un procédé intéressant pour déterminer automatiquement la quantité de magnésium entraînée lors de la précipitation du calcium sous forme d'oxalate.

En effet, la courbe de thermolyse de l'oxalate de calcium effectuée dans l'air à l'aide de la thermobalance de *Chevenard* avec une vitesse de chauffe de 300° par heure présente deux paliers bien horizontaux entre 450° et 1000° : le premier, de 480° à 600° environ, traduit la formation transitoire du carbonate $CaCO_3$ tandis que le second, à partir de 850°, correspond à l'oxyde CaO. Dans le cas de l'oxalate de magnésium, la courbe de thermolyse effectuée dans les mêmes conditions ne montre à partir de 480° qu'un seul palier correspondant à l'oxyde MgO.

Les auteurs cités plus haut ont montré:

1° que le précipité d'oxalate de calcium effectué en présence de magnésium contient toujours des quantités assez importantes de ce métal;

2° que l'on peut évaluer la quantité de magnésium entraînée: il suffit pour cela de mesurer la distance entre les deux paliers 500°—600° et 850°—950° sur la courbe de thermolyse du précipité d'oxalate de calcium souillé d'oxalate de magnésium; la perte de gaz carbonique observée au-delà de 600° correspond uniquement au composé de calcium (Fig. 1). On déduit aisément de la courbe les quantités de calcium et de magnésium présentes dans le précipité.

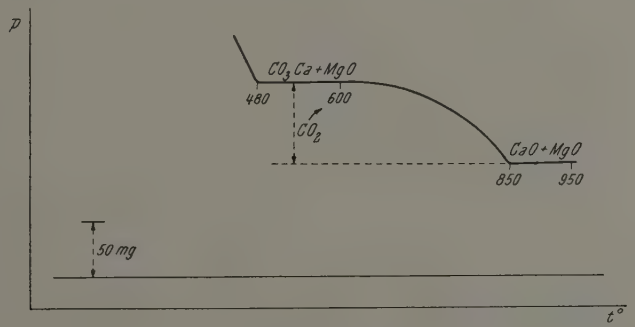


Fig. 1. Courbe de thermolyse (au-dessus de 470°) d'un précipité d'oxalate de calcium souillé d'oxalate de magnésium

Nous avions pensé pouvoir utiliser un tel procédé pour analyser directement et sans préparation les roches dolomitiques dont la composition globale correspond essentiellement à l'association de carbonates de calcium et de magnésium.

Cependant, les courbes de thermolyse effectuées *dans l'air* avec une vitesse de chauffe de 300°/heure à partir de différentes roches dolomitiques ne nous ont pas permis jusqu'ici de dégager de paliers correspondant à différentes étapes de décomposition.

Par exemple, la courbe de la Fig. 2 correspond à la thermolyse d'une dolomie typique du Bathonien de Lodève (Hérault). On observe un palier depuis la température ordinaire jusque vers 450°. La décomposition est d'abord lente de 450° à 620°, puis le départ de gaz carbonique s'accélère pour se terminer vers 900° environ. Au-delà, on observe un palier horizontal correspondant au mélange des deux oxydes CaO et MgO. La courbe n'est pas identique à celle du carbonate de calcium puisque dans les mêmes conditions de chauffage ce dernier reste stable jusqu'à 600° au moins.

Cependant la courbe de la Fig. 2 ne permet pas de connaître directement la teneur de la roche en calcium et en magnésium. Pour observer deux étapes dans la décomposition de la dolomie, il faudrait procéder à la thermolyse en atmosphère carbonique selon *Gibaud* et *Geloso*[2] ce qui exige un appareillage spécial.

Il nous a donc paru nécessaire de revenir à des techniques analytiques plus classiques, comportant notamment la solubilisation de la roche par traitement à l'acide chlorhydrique.

Toutefois, afin d'éviter la séparation du calcium et du magnésium après attaque de la dolomie, nous avons cherché à les précipiter dans la même solution sous une forme pouvant convenir au dosage thermogravimétrique des deux métaux en une seule opération.

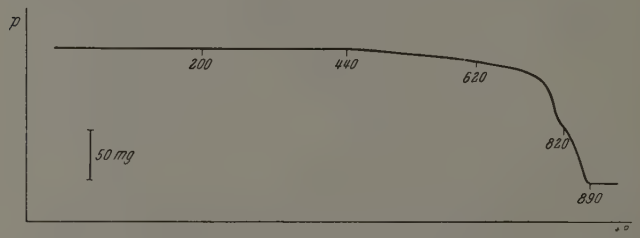


Fig. 2. Courbe de thermolyse de la dolomie du Bathonien de Lodève (Hérault)

La précipitation à l'état d'oxalate paraissait tout indiquée. En effet, *Classen*[3] a proposé un dosage gravimétrique du magnésium précipité en milieu acétique sous forme d'oxalate. Par ailleurs, l'oxalate de calcium n'est que très faiblement soluble dans l'acide acétique.

A l'aide de solutions titrées de chlorure de calcium et de chlorure de magnésium, nous avons réalisé des mélanges de composition analogue à celle de la liqueur d'attaque de dolomies.

En appliquant à ces mélanges le mode opératoire proposé par *Classen*, nous avons constaté que la précipitation du magnésium, contrairement à celle du calcium, n'est pas parfaitement quantitative. Même en présence d'une grande quantité d'oxalate d'ammonium, l'oxalate de magnésium reste partiellement soluble.

Nous avons aussi voulu effectuer la précipitation du calcium sous forme d'oxalate et celle du magnésium sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien dans la même solution. Cette méthode a déjà été proposée par *v. Migray*[4] pour doser volumétriquement le calcium et le magnésium. La précipitation sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien est l'un des meilleurs procédés de dosage gravimétrique du magnésium. D'autre

part, la courbe de thermolyse se prêterait au dosage automatique simultané du calcium et du magnésium puisque le palier horizontal du pyrophosphate $Mg_2P_2O_7$ commence vers 500°.

Le procédé consiste à précipiter d'abord le calcium sous forme d'oxalate en milieu ammoniacal, puis, après acidification de la solution par l'acide acétique, à précipiter le phosphate ammoniaco-magnésien selon la technique classique. Bien que les deux métaux soient ainsi totalement précipités, les résultats obtenus avec les liqueurs d'essais ne sont pas très satisfaisants. Il y a sans doute entraînement partiel du magnésium avec le précipité d'oxalate de calcium, et peut-être aussi formation de phosphate calcique, toutes réactions qui rendraient la méthode peu sûre.

C'est pourquoi nous avons cherché un réactif qui précipite les deux métaux par une *opération unique* mais de telle manière que le précipité global obtenu permette d'effectuer un dosage automatique par thermolyse.

L'étude de la thermolyse du précipité d'oxalate de calcium impur obtenu en présence de magnésium nous a suggéré la précipitation sous forme de carbonates: dans ce cas en effet, les paliers correspondant sur la courbe aux composés $CaCO_3$, CaO et MgO sont seuls utilisés du point de vue analytique.

Comme il n'est pas possible d'obtenir directement le carbonate $MgCO_3$, nous avons opéré la précipitation à l'aide du réactif de *Schaffgotsch*[5] (solution saturée de carbonate d'ammonium dans l'alcool éthylique à 50%).

Le magnésium est précipité quantitativement en solution hydro-alcoolique sous forme de carbonate ammoniaco-magnésien $MgCO_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 \cdot 4\,H_2O$. La pesée s'effectue à l'état d'oxyde MgO.

La courbe de thermolyse (courbe 1, Fig. 3) effectuée dans l'air avec une vitesse de chauffe de 300° par heure est constamment décroissante* jusque vers 500°, température à laquelle apparaît le palier horizontal de l'oxyde MgO. Avec un chauffage plus rapide, on remarque que l'oxyde MgO n'est pas toujours obtenu pur dès 500°. Il est parfois nécessaire de maintenir le creuset à cette température pendant une demi-heure.

D'autre part, le réactif de *Schaffgotsch* fournit avec les solutions de chlorure de calcium un précipité de carbonate de calcium $CaCO_3$ bien quantitatif qui se dépose rapidement. Nous avons vérifié que le dosage du calcium sous cette forme fournit des résultats de même précision qu'après précipitation à l'état d'oxalate et pesée en carbonate.

La courbe de thermolyse (courbe 2, Fig. 3) montre que le précipité obtenu à partir d'une solution uniquement calcique n'est constitué que de carbonate $CaCO_3$. En chauffage linéairement croissant, il garde un

* On observe entre 200° et 300° une inflexion ou un palier incliné que nous n'avons pas cherché à utiliser jusqu'ici.

poids constant depuis la température ordinaire jusque vers 600°. Au-delà se produit un dégagement rapide de gaz carbonique, mais à partir de 900° environ, on observe le palier horizontal de l'oxyde CaO.

Les deux précipités de magnésium et de calcium répondent aux conditions requises pour effectuer des dosages automatiques sans séparation.

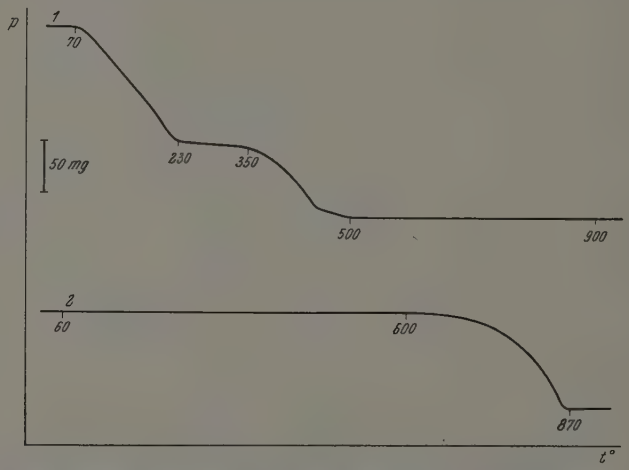


Fig. 3. Courbes de thermolyse de précipités obtenus avec la liqueur de *Schaffgotsch*. Courbe 1: Carbonate ammoniaco-magnésien, Courbe 2: Carbonate de calcium

Nous avons donc examiné les résultats obtenus avec le réactif de *Schaffgotsch* dans le cas de mélanges de solutions de chlorure de calcium et de chlorure de magnésium de composition analogue à celle de liqueurs d'attaque de roches dolomitiques.

II. Mise au point de la méthode

On prépare le réactif de *Schaffgotsch* en mélangeant:

80 ml d'eau distillée,
18 ml d'ammoniaque concentrée,
90 ml d'alcool absolu,
et l'on sature cette solution avec du carbonate d'ammonium.

La précipitation est effectuée à froid sur des solutions qui ne doivent pas être trop diluées. Cette dernière précaution est surtout importante en ce qui concerne le magnésium pour lequel nous avons utilisé des liqueurs environ 0,1 *M*. La prise d'essai est de 10 ml.

Le précipité, recueilli sur un creuset filtrant de porcelaine, est porté dans le four d'une thermobalance de Chevenard et chauffé dans l'air à la vitesse de 300° par heure.

En pratique, on inscrit d'abord le trait horizontal AB correspondant au creuset vide (Fig. 4). Puis on étalonne le papier en ajoutant une surcharge de 50 mg (trait horizontal CD). On retire le creuset, on y recueille le précipité et on porte à nouveau sur l'anneau de la thermobalance. On enregistre alors la courbe de pyrolyse.

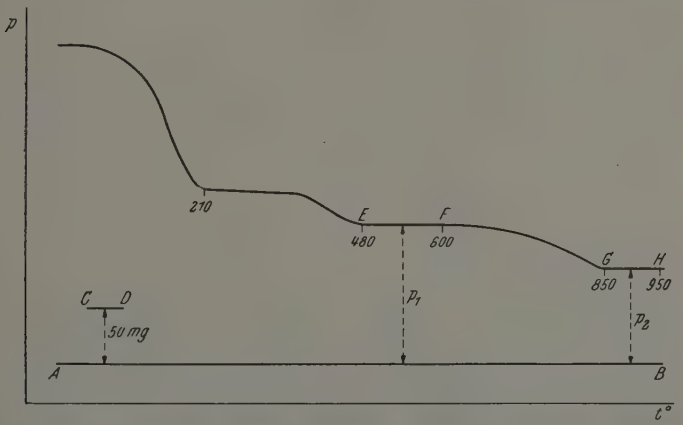


Fig. 4. Courbe de thermolyse du précipité obtenu avec la liqueur de *Schaffgotsch* à partir d'une solution contenant à la fois du chlorure de calcium et du chlorure de magnésium

On mesure les hauteurs des paliers EF (correspondant au mélange $CaCO_3$ et MgO entre 500° et 600°) et GH (correspondant au mélange CaO et MgO entre 850° et 950°). Soit p_1 et p_2.

La différence $p_1 - p_2$ correspond au poids de gaz carbonique libéré entre 500° et 900° par la décomposition du carbonate de calcium. Le poids d'oxyde de calcium est donné par

$$P_{CaO} = (p_1 - p_2) \cdot \frac{56}{44} = (p_1 - p_2) \cdot 1{,}272.$$

On en déduit immédiatement le poids d'oxyde de magnésium

$$P_{MgO} = p_2 - P_{CaO}.$$

Nous avons opéré avec une thermobalance à enregistrement photographique et les mesures ont été faites à l'aide d'une règle graduée transparente.

On peut admettre une erreur de lecture de 0,2 mm sur la longueur qui représente le poids de gaz carbonique (soit 0,1 mm sur chaque trait). Si 50 mm correspondent à 100 mg, celà entraîne une erreur de

$$\frac{0{,}2}{50} \cdot 100 = 0{,}4 \text{ mg de } CO_2.$$

Ceci correspond à une erreur de $0{,}4 \cdot 1{,}272 = 0{,}5$ mg de CaO. Pour un poids d'oxyde CaO de 50 mg environ, cela représente une erreur relative de 1%.

Le tableau ci-dessous donne quelques exemples de dosages effectués à partir de liqueurs d'essai. Les résultats proviennent de mesures faites sur les courbes de thermolyse.

		Calculé (en mg)	Trouvé (en mg)	Erreur (%)
1er essai	CaO	55,3	55,4	+ 0,2
	MgO	34,5	34,2	— 0,9
2ème essai	CaO	48,2	48,5	+ 0,6
	MgO	53,3	52,8	— 1

Pour diminuer l'erreur relative, nous avons essayé d'augmenter la prise d'essai. Mais dans ce cas, les décompositions et les déshydratations ne s'effectuent plus aussi facilement. Il est donc préférable de conserver des quantités de l'ordre de 50 mg de chaque oxyde. Mais il est possible d'effectuer les pesées sur une balance plus précise que la thermobalance.

En utilisant une microbalance Mettler, et en observant les précautions habituelles pour éviter les reprises d'eau et de gaz carbonique au cours des pesées, on obtient une erreur maximum de $\pm$ 0,2% si l'on procède avec des liqueurs d'essai contenant 34,5 mg de MgO et 55,3 mg de CaO (sous forme de chlorure) dans 5 ml de solution.

III. Technique utilisée à partir de roches dolomitiques

Nous avons essayé d'appliquer ce procédé de dosage au calcium et au magnésium contenu dans les dolomies. Les roches dont nous disposions ne renfermaient que très peu de fer, mais comme ce métal précipite en présence du réactif de *Schaffgotsch*, il nous a paru nécessaire de l'éliminer auparavant.

Attaque de la roche

La dolomie est très finement broyée et la poudre obtenue parfaitement homogénéisée. On en prélève 1 g que l'on attaque avec de l'acide chlorhydrique dans une capsule de porcelaine en prenant soin d'éviter les

pertes par projections. Toute effervescence ayant cessé, on évapore à sec et l'on reprend par l'acide chlorhydrique au demi.

On entraîne tout l'insoluble sur un petit filtre sans cendres et l'on recueille le filtrat dans une fiole de 50 ml. La capsule est rincée avec de l'acide chlorhydrique aux $^3/_4$ (8 *N*).

On sèche, on calcine et on pèse le contenu du filtre qui représente l'*insoluble*. Le filtrat contient le calcium et le magnésium ainsi que diverses impuretés.

Séparation du fer

Divers essais de complexage du fer (citrate ou tartrate d'ammonium) nous ont montré qu'un tel traitement entrave la précipitation complète du magnésium par le réactif de *Schaffgotsch*. Il nous a donc paru préférable d'éliminer le fer par une extraction à l'éther.

Quand la liqueur d'attaque de la dolomie ne contient que très peu de fer, il suffit d'effectuer une seule séparation, sinon il faut répéter l'opération.

Nous avons employé avec succès la méthode de *Dodson*, *Forney* et *Swift*[6]. On amène une prise d'essai de 10 ml dans une ampoule à décantation graduée à 60 et à 100 ml. On ajoute de l'acide chlorhydrique 8 *N* saturé d'éther jusqu'au trait de 60 ml et l'on complète à 100 ml avec de l'éther saturé d'acide chlorhydrique concentré. On agite en refroidissant. La couche éthérée qui se rassemble en surface après repos contient le fer mais ne retient ni calcium ni magnésium.

De même, si l'aluminium se trouvait en quantités importantes, on pourrait l'éliminer par extraction à l'acétylacétone selon la technique de *Miller* et *Chalmers*[7].

Dosage du calcium et du magnésium

On effectue le dosage sur la prise d'essai après l'élimination des métaux trivalents. Cette prise correspond à 200 mg de dolomie.

Après la séparation du fer, la liqueur contenant le calcium et le magnésium renferme de l'éther et de l'acide chlorhydrique. On laisse d'abord partir l'éther par évaporation à l'air. Puis on chauffe jusqu'à sec au bain de sable pour éliminer la plus grande partie de l'excès d'acide chlorhydrique. On reprend avec 10 ml d'eau et on laisse refroidir. On ajoute alors 20 ml de réactif de *Schaffgotsch* et on laisse décanter et mûrir le précipité blanc qui se forme. On filtre sur creuset de porcelaine. On lave avec de petites doses de réactif après avoir entraîné sur le creuset la plus grande partie du précipité avec la liqueur surnageante. Ceci permet d'éviter les pertes par redissolution du précipité.

Après un court séchage à l'air, on porte le creuset dans un four à régulation que l'on fait chauffer jusqu'à 520—550° à raison de 300°

par heure. On pèse. On porte ensuite le creuset à 950° et on pèse à nouveau. Ces deux pesées fournissent respectivement les poids correspondant à

$$550°\ \text{poids MgO} + \text{poids } CaCO_3\ (CaO + CO_2),$$

$$950°\ \text{poids MgO} + \text{poids CaO},$$

d'où l'on tire

$$P_{CaO} = P_{CO_2} \cdot 1{,}272,$$

$$P_{MgO} = P_{(MgO + CaO)} - P_{CaO}.$$

Le tableau suivant donne les résultats que nous avons trouvés en analysant quatre roches dolomitiques du Jurassique des Causses et du Poitou.

Nature et origine	Insoluble %	Perte au feu %	% CaO	% MgO	% Fe
Dolomie (Bathonien) Lodève (Hérault) Le Pas de l'Escalette	0,1	45,6	33,4	19,1	traces
Sable dolomitique Jurassique moyen Sillars (Vienne) Cimetière	0,2	44,9	32,3	20,2	traces
Sable dolomitique Jurassique moyen Sillars (Vienne) Clos-Sat	0,3	45,3	31,9	20,9	0,4
Sable dolomitique Jurassique moyen Sillars (Vienne) Les Chirons	0,4	47,4	31,8	21,6	traces

Nous avons comparé ces chiffres avec les résultats obtenus à partir des mêmes liqueurs d'attaque par dosage complexométrique au sel disodique de l'acide éthylènediaminetétracétique. Nous avons suivi pour cela le mode opératoire de *Cheng, Kurtz* et *Bray*[8].

Le virage de l'indicateur n'est pas toujours très net et la précision est moins bonne qu'avec la méthode gravimétrique. Cependant les résultats trouvés se rapprochent suffisamment de ceux obtenus par la méthode thermogravimétrique. Les chiffres suivants correspondent à la moyenne de cinq dosages pour chacun.

Nature et origine	% CaO	% MgO
Sable dolomitique Sillars. Cimetière	30,2	21,7
Sable dolomitique Sillars. Clos-Sat	30,1	20,7
Sable dolomitique Sillars. Les Chirons	30,6	20,5

Résumé

La méthode que nous venons de décrire est simple, rapide et plus précise que la méthode complexométrique. Son emploi est général; on peut en effet l'utiliser même si l'on ne possède pas de thermobalance. Il suffit de porter le creuset contenant le précipité des carbonates dans un four à régulation et de le chauffer d'abord vers 500° puis vers 950° jusqu'à poids constant. Il faut s'assurer par plusieurs pesées successives que le poids constant à 500° est effectivement obtenu. De toute manière, il est toujours plus prudent de maintenir en thermostat à 500°—550° le creuset contenant le mélange $CaCO_3 + MgO$ pendant une demi-heure environ lorsque l'on enregistre la courbe de thermolyse. On est ainsi assuré d'observer un palier suffisamment net pour effectuer des mesures sur la courbe avec précision.

D'autre part, l'application de la méthode n'est pas limitée au dosage du calcium et du magnésium dans les dolomies. On peut également l'employer pour doser ces deux métaux co-existant dans des proportions différentes de celles que l'on rencontre dans ces roches.

Zusammenfassung

Die beschriebene Methode zur Bestimmung von Calcium und Magnesium in Dolomitgestein ist einfach, rasch und genauer als die komplexometrische. Sie ist allgemein anwendbar; man kann sie auch ohne Thermowaage benützen. Es genügt, den Tiegel mit dem Carbonatniederschlag in einem regulierbaren Ofen zuerst auf 500°, dann auf 950° bis zur Gewichtskonstanz zu erhitzen. Man muß sich nur durch mehrfache Wägungen davon überzeugen, daß bei 500° tatsächlich kein Gewichtsverlust mehr eintritt. Jedenfalls tut man gut daran, den Tiegel mit dem Gemisch aus Calciumcarbonat und Magnesiumoxyd etwa eine halbe Stunde im Thermostaten bei 500 bis 550° zu halten, wenn man die Thermolysekurve registriert. Man kann dann sicher sein, eine hinreichend saubere Stufe zu erhalten, um die Kurve genau ausmessen zu können.

Anderseits ist die Methode nicht nur auf die Bestimmung des Calciums und Magnesiums in Dolomit beschränkt. Sie läßt sich auch dann anwenden, wenn diese beiden Elemente in anderen Mengenverhältnissen vorliegen als in Dolomit.

Summary

The method just described is simple, rapid and more accurate than the complexometric method. It is of general applicability, in fact it can be used even if a thermobalance is not available. It is sufficient to place the crucible containing the carbonate precipitate in a furnace that can be regulated and to heat it at first to around 500° and then to about 900° until constant weight is attained. Several successive weighings must be made to insure that constant weight at 500° has been really attained. Always it is better to keep the crucible containing the mixture of $CaCO_3 + MgO$ at 500 to 550° for about 30 minutes while recording the thermolysis curve. This guarantees obtaining a plateau adequately established to assure regions on the curve that are accurate. On the other hand, the application of the method is not limited to the determination of calcium and magnesium in dolomites. It may also be used to determine these two metals coexisting in ratios different from those encountered in these rocks.

Bibliographie

[1] *S. Peltier* et *C. Duval*, Analyt. Chim. Acta **1**, 408 (1947).

[2] *M. Gibaud* et *M. Geloso*, Chim. analytique **36** (6), 153 (1954); Peint. Pigm. Vern. **32** (4), 306 (1956).

[3] *A. Classen*, Z. analyt. Chem. **18**, 373 (1879).

[4] *E. v. Migray*, Chem.-Ztg. **56**, 924 (1932).

[5] *F. C. Schaffgotsch*, Ann. Physik **104**, 482 (1858).

[6] *R. W. Dodson*, *G. J. Forney* et *E. H. Swift*, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 2573 (1936).

[7] *C. C. Miller* et *R. A. Chalmers*, Analyst **78**, 686 (1953).

[8] *K. L. Cheng*, *T. Kurtz* et *R. H. Bray*, Analyt. Chemistry **24**, 1640 (1952).

Handsworth Technical College, Birmingham, 21, England

Studies in Qualitative Inorganic Analysis. V*

The Interference of Borate Ion

By

O. B. Hayes and **J. Winterburn**

(Received July 26, 1957)

Many conflicting statements have been made about the interfering effect of borate ion in the usual group separations of qualitative analysis; some text books state that borate should be removed because the alkaline earth borates are insoluble in ammonia solution[1], and would therefore be precipitated with the Group III hydroxides, while other texts[2] state that borate does not interfere because the ammonium chloride present prevents the precipitation of borates under the foregoing conditions. The reactions of various borates were therefore examined in order to determine whether or not any interference occurred. Initial experiments suggested that there should be no interference, but as the investigation developed it was found that serious interference could arise from a cause which has hitherto been overlooked. This probably accounts for the conflicting statements which have been made, for those texts which have always advocated the removal of borate have done so in the erroneous belief that the alkaline earth borates would precipitate, and they appear to have been unaware of the real source of the interference. Those texts which state that borate does not interfere presumably have found that alkaline earth borates do not precipitate in Group III (when Group III metals are absent) and have overlooked other ways in which the interference could arise.

Calcium borate was precipitated when ammonia solution was added to the neutral solution, but rapidly redissolved when ammonium chloride was added. When ammonium chloride was already present (as is normally the case), then calcium borate was not precipitated even in the presence

---

* Part IV: Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 137.

of Group III metal ions. However, when this experiment was repeated with the Group IV metals, it was found that cobalt, zinc, and manganese borates were very insoluble, and, as can be seen in Table I, a considerable excess of ammonium chloride was required to prevent precipitation when ammonia solution was added. Further to this, even when enough ammonium chloride had been added to prevent direct precipitation, when any of the Group III metals (Fe, Cr, Al) were present the Group IV borates were co-precipitated when the solution was made ammoniacal (see Table II). This was readily seen when Al and Co were present, for the colour of the aluminium hydroxide precipitate remained pink even after careful washing.

This effect was examined on a quantitative basis and it was found that when there was just enough ammonia present to precipitate the aluminium, and about 10 mg Co^{2+} was present originally, then less than 1 mg remained in solution (determined as cobalt pyridine-thiocyanate complex).

An investigation carried out with ^{60}Co confirmed that under these conditions less than 10 per cent of the initial activity remained in the solution.

Table III shows that when excess of ammonia solution was used much of the cobalt passed through to Group IV, presumably as an ammine, and this metal was then easily detectable by the normal methods for this group. This also applied to zinc. However, chromium also passed through, and enough cobalt was left behind to produce a black residue in Group III (probably cobalt oxide), after the peroxide/alkali treatment to separate iron from aluminium or chromium.

In view of these observations, experiments were carried out to find out how borate could best be removed before the cation analysis was carried out. Repeated evaporation with HCl did not prove very effective, but a quantitative investigation indicated that conversion to methyl borate eliminated most of the borate.

Experiments have shown that even in the hands of elementary students this method is both rapid and effective.

Experimental Details

Solution used

Metals [as chlorides]	40 mg metal ion per ml
Borate solution	20 mg borax per ml
Ammonia solution	1 : 1 ammonia (.880)
Ammonium chloride	20% *w/v* solution

Table I. Effect of ammonium chloride on precipitation of Group IV metals

Solution used: 0.5 ml metal solution, 1 ml borax solution, 2 drops ammonia

Metal used	Drops of ammonium chloride solution added				
	1	2	3	4	5
Nickel	+	trace	—	—	—
Cobalt	+++	+++	+++	+++	++
Zinc	++	++	++	++	++
Manganese	+++	+++	+++	+++	+++

Metal used	Drops of ammonium chloride solution added				
	6	7	8	9	10
Nickel	—	—	—	—	—
Cobalt	++	+	+	trace	—
Zinc	++	++	+	+	+
Manganese	++	++	++	+	+

The number of + marks indicate roughly the relative mass of precipitate formed.

The volume of the precipitates, particularly with cobalt, increased on standing.

Table II. Co-precipitation of Group IV metal with Group III metals

Each solution contained 10 mg each of Group III and Group IV metal, 1 ml borax solution, 3 drops ammonia solution and 10 drops ammonium chloride solution

Metal mixture	Zn/Al	Co/Al	Zn/Cr	Zn/Fe
Ppt. tested for Group IV metal ..	+	+	+	+
Solution for Group IV metal	+	+	—	+

Table III. Quantitative investigation of co-precipitation

All solutions contained 10 mg Co^{++}, 10 mg Al^{+++} and 10 mg borax

	Treatment of solution	Amount of Co^{++} remaining in solution
A	5 drops NH_4Cl, 5 drops NH_4OH	Less than 1 mg
B	10 drops NH_4Cl, 5 drops NH_4OH	1 to 2 mg
C	10 drops NH_4Cl, 10 drops NH_4OH	Approx. 5 mg
D	1 evaporation HCl/CH_3OH then 10 drops NH_4Cl, 5 drops NH_4OH	Approx. 5 mg
E	2 evaporation HCl/CH_3OH as recommended, then 10 drops NH_4Cl, 5 drops NH_4OH	Approx. 8 mg

The effect of excess of ammonia solution is clearly seen on comparing *A* and *C* above, while comparisons of *B* with *D* and *E* show the effect of removal of borate.

Method for removal of borate

Immediately before precipitation of the Group III metals add 1 ml of concentrated HCl and 1 ml of methyl alcohol to the solution and evaporate the mixture just to a moist condition. Add a further 1 ml of methyl alcohol and re-evaporate the mixture to dryness. Proceed with the precipitation of the Group III metals in the usual way.

Summary

The interference of borate ion in the group separation of inorganic cations has been examined. Contrary to statements often made in text books, alkaline earth borates do not precipitate in Group III because they are soluble in the ammonium chloride present; Group IV metals [Zn, Co], which form more insoluble borates co-precipitate extensively in Group III when borate is present. It is essential, therefore, to remove most of the borate before precipitating Group III metals. A convenient method for this removal is described.

Zusammenfassung

Die störende Wirkung von Boration bei der Gruppentrennung anorganischer Kationen wurde untersucht. Im Gegensatz zu Feststellungen vieler Lehrbücher fallen Erdalkaliborate nicht in der 3. Gruppe aus, da sie in Ammoniumchlorid löslich sind. Metalle der 4. Gruppe (Zn, Co), die schwerer lösliche Borate bilden, fallen bei Gegenwart von Borat weitgehend in der 3. Gruppe aus. Es ist daher wichtig, Borat vor der Fällung der 3. Gruppe größtenteils zu entfernen. Eine dazu geeignete Methode wird beschrieben.

Résumé

L'effet perturbateur de l'ion borate dans la séparation par groupes des cations minéraux a été étudié. Contrairement à ce qu'on peut lire souvent dans les livres d'analyse les borates alcalino-terreux ne précipitent pas dans le groupe III car ils sont solubles dans le chlorure d'ammonium qui est présent; les métaux du groupe IV (Zn, Co), qui donnent lieu à formation de borates plus insolubles, coprécipitent abondamment avec le groupe III en présence de borate. En conséquence, il est nécessaire d'éliminer la plus grande partie du borate avant de précipiter les métaux du groupe III. Les auteurs décrivent une méthode commode permettant de procéder à cette élimination.

References

[1] e. g. *A. I. Vogel*, Qualitative Inorganic Analysis. Longmans. 1954.

[2] e. g. *R. M. Caven*, Systematic Qualitative Analysis. London: Blackie & Sons. 1926.

Department of Chemistry, The University, Birmingham, 15, and Department of Science, The Technical College, Gloucester

Studies in Qualitative Inorganic Analysis. VI*

Charcoal Block Reactions

By

R. Belcher, R. Harrison and W. I. Stephen

With 1 Figure

(Received July 26, 1957)

Considerable disagreement exists about the value of dry tests in qualitative inorganic analysis. Many teachers have abandoned their use entirely and have put forward good reasons for doing so. On our Committee there are many conflicting opinions, but at least there is general agreement that dry tests are of great value in the identification of insoluble substances.

Flame tests and borax bead tests are generally made on a very small amount of substance and therefore fall into the "micro" or "semimicro" category without modification; they are not considered further in this discussion. Charcoal block reactions present more of a problem. There is always the risk that in inexperienced hands the bulk of the substance is lost because of uncontrolled blowing; this risk is enhanced when the size of the sample available for the test is reduced, as in semimicro qualitative analysis. A further disadvantage is the time required to teach the student the art of using the mouth blowpipe, and often, for this reason only, charcoal block reactions are omitted from the list of preliminary dry tests which the student must carry out on his unknown sample.

It seemed to us that the reactions on the block should go to completion simply by the application of a suitable reducing flame and that mouth-blowing should be quite unnecessary.

---

* Part V: Mikrochim. Acta [Wien] 1958, 197.

A suitable reducing flame was obtained by either of two procedures.

(a) A piece of 8-mm glass tubing was drawn out to a capillary at one end; the capillary was then bent to give a right angle. The glass tubing was attached to the gas supply and the small blue flame was allowed to impinge directly on the test substance contained in a suitable cavity in the charcoal block.

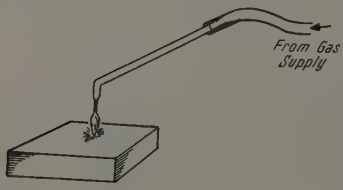


Fig. 1

(b) A conventional mouth blow-pipe (jet hole diameter not exceeding the diameter of 26 S. W. G. wire) was connected to the gas supply at the mouth end. The fine jet obtained was used as in (a).

The method of applying the flame is shown in Fig. 1.

All the reactions examined went to completion in a few seconds, and positive, unequivocal tests were obtained without any of the difficulties generally associated with the procedure. The following substances were amongst those tested:

$AgCl$, Sb_2O_4, $Bi(NO_3)_3$, $CuSO_4$, $PbSO_4$, SnO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, SnO, CdO, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbCrO_4$.

When the procedure described below was followed all these substances gave the usual reactions which are to be found in any standard text-book of qualitative inorganic analysis[1].

Procedure

Take an amount of substance on a knife point and mix with 3–4 times its bulk of sodium carbonate. Transfer to a cavity in a charcoal block. With the block resting on the bench allow the reducing flame obtained as in (a) or (b) above to impinge on the mixture until the reaction is judged to be complete (10–20 seconds).

Notes

1. Charcoal powder may be mixed with the test substance in place of, or as well as, sodium carbonate. When barium sulphate was reduced it was found preferable to mix only with charcoal powder. The residue was transferred to a silver coin and moistened with water to obtain the "hepar" reaction. Nickel-containing coins could also be used but the test was then slightly less sensitive.*

2. In order to obtain the characteristic colour reactions of cobalt nitrate with zinc and aluminium compounds, the suspected substance is heated alone on the block for 10–15 seconds, allowed to cool and then

* Our own gas supplies yielded negative blanks.

moistened with a drop of 1 *M*-cobalt nitrate solution. Reheating for a further 10–15 seconds gives the requisite tests.

Summary

A procedure for carrying out charcoal block reactions on the semimicro scale is described, which is simpler and more effective than that normally used.

Zusammenfassung

Eine gegenüber der üblichen Form einfachere und wirksamere Art der Ausführung von Lötrohrproben im Halbmikromaßstab wird beschrieben.

Résumé

Description d'une technique permettant d'effectuer les réactions sur bloc de charbon de bois à l'échelle semi-microanalytique. Cette technique est plus simple et plus efficace que celle qui est utilisée normalement.

Reference

[1] For example, *R. M. Caven*, Systematic Qualitative Analysis, 3rd Ed. London: Blackie & Son. 1948. p. 19.

Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté des Sciences de Nagoya, Nagoya, Japon

Méthode de précipitation à p_H constant des oxydes hydratés: Principe et applications en microanalyse du chrome et du molybdène

Par

Motoharu Tanaka

Avec 4 Figures

(Reçu le 6 août 1957)

Introduction

Il est très important de concentrer une solution très diluée contenant un élément en très petite quantité et de séparer cet élément d'éléments co-existants en grande quantité. A cet effet on emploie soit l'échangeur d'ion, soit l'extraction d'un complexe par un solvant organique. Dans quelques cas[1–10] on a réussi à appliquer la coprécipitation, que nous définissons comme suit: un phénomène par lequel un précipité entraîne une très petite quantité d'autres éléments imprécipitables lors de l'absence de ce précipité. Cependant l'application de la coprécipitation en microanalyse n'est pas systématique, et les résultats qu'elle a pu donner jusqu'à maintenant devront être soumis à des vérifications.

Nous allons expliquer pourquoi: supposons que l'on veuille précipiter une trace d'ion avec l'oxyde hydraté de fer(III) en employant l'ammoniaque. Au cours de la neutralisation de la solution contenant le fer(III), le p_H n'est pas homogène et peut atteindre 9 par endroits. On sait alors que l'efficacité de coprécipitation de divers ions dépend principalement du p_H de précipitation. Aussi est-il nécessaire de maintenir constantes les propriétés de la solution au cours de la précipitation, en particulier le p_H.

Les recherches récentes sur la précipitation en milieu homogène[11,12] nous ont fait connaître que cette méthode est très utile pour la séparation de macro- ou semimicro-quantités. Mais en ce qui concerne la séparation d'une micro-quantité, on n'indique que très peu d'applications de cette méthode[13].

Nous voudrions présenter une méthode de précipitation des oxydes hydratés à p_H constant par «libération du cation» (cation release[14]) et indiquer l'importance du p_H dans la coprécipitation d'une trace d'élément. Nous avons étudié le comportement d'un élément présent à l'état de trace, au cours de coprécipitation à des p_H différents. Nous avons choisi le chrome et le molybdène comme éléments présents en très petite quantité.

Principe de la méthode

On pourrait employer les deux méthodes suivantes pour la précipitation d'élément à p_H constant:

1° Destruction dans une solution tamponnée, d'un complexe soluble par chauffage ou oxydation, ou par ces deux moyens simultanément.

2° Oxydation ou réduction à un p_H constant de l'ion précipitant dont la solubilité varie avec le degré d'oxydation.

Nous donnons les exemples de ces méthodes dans le Tableau I.

Tableau I

Précipité	Etat de l'élément avant pptn.	Méthode de pptn.
$Fe_2O_3 \cdot x\,H_2O$	Fe(II)	Oxydation par NaOCl
	Fe(III)-Formaldoxime	Chauffage
	Fe(III)-EDTA	Oxydation par H_2O_2
$MnO_2 \cdot x\,H_2O$	Mn(II) et Mn(VII)	Chauffage*

* En milieu alcalin le chauffage n'est pas nécessaire.

Partie expérimentale

Appareils

Thermostat à 80° C.

Récipient muni de filtre en verre (G 4) (Fig. 1): *A* et *B* sont les ballons qui se communiquent par *C*, tube effilé d'un mm de diamètre intérieur. Le volume de *A* et de *B* est 100 ml environ. *F* est un filtre en verre (G 4). R_1 est un robinet et R_2 est un rodage.

p_H-mètre.

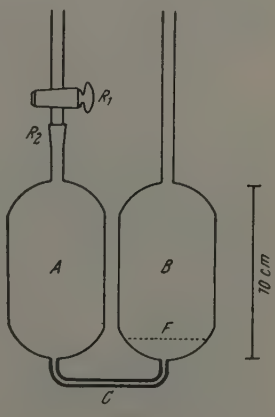


Fig. 1

Réactifs nécessaires

Solutions:

Sulfate ferreux à 1 mg de Fe/ml.

Sulfate ferrique à 2 mg de Fe/ml.

Sulfate manganeux à 1 mg de Mn/ml.

Permanganate de potassium à 1 mg de Mn/ml.

Formaldoxime: on dissout 2 g de sulfate d'hydroxylamine et 1 ml de formol à 35% dans 50 ml d'eau distillée.

EDTA $N/50$.

Hypochlorite de sodium (exempte de chlorate) à 1%.

Ammoniaque N.

Acide acétique N.

Bicarbonate de sodium N.

Hydroxyde de sodium N.

Solution standard de molybdène: 1 μg de Mo/ml.

Solution standard de chrome: 1 μg de Cr/ml.

Thiocyanate de potassium à 10%.

Chlorure stanneux à 10% dans l'acide chlorhydrique N.

Eau oxygénée à 30%.

Acide chlorhydrique 12 N.

Diphénylcarbazide: 10 mg de ce réactif sont dissous dans un mélange de 2 ml d'acétone et de 2 ml d'eau distillée.

Divers:

Urée.

Acétone.

Peroxyde d'argent: suspension dans l'eau distillée[16].

Solution-tampon

Nous avons employé les solutions-tampon suivantes pour fixer le p_H:

1° Acide acétique N — Ammoniaque N.

2° Acide acétique N — Carbonate de sodium N.

Sauf les cas où l'on donne une indication particulière, on a employé 10 ml de solution-tampon pour 50 ml de solution à précipiter.

Méthode de dosage des traces d'éléments coprécipités

1° Molybdène[15].

On dissout l'échantillon dans 2,5 ml d'acide chlorhydrique 12 N. On ajoute successivement 4 ml de thiocyanate de potassium à 10%, 10 ml d'acétone et 3 ml de chlorure stanneux à 10%. On dilue la solution à 25 ml avec de l'eau distillée. On détermine immédiatement la densité optique de cette solution à la longueur d'onde de 470 mμ.

2° Chrome[16].

On oxyde le chrome(III) en chrome hexavalent par le peroxyde d'argent en milieu sulfurique. On fait alors la colorimétrie du chromate à l'aide de la diphénylcarbazide comme le décrit l'auteur[16]. On mesure la densité optique à la longueur d'onde de 530 mμ.

Mode opératoire

1° Précipitation du fer à l'état d'oxyde hydraté de fer(III) à partir d'une solution du fer(II) par oxydation au moyen d'hypochlorite de sodium.

On verse dans le récipient *B* (Fig. 1) 30 ml de solution contenant 5 ml de la solution de fer(II) (5 mg comme Fe) et 10 μg de molybdène ou de chrome. On fixe le p_H par une solution-tampon et on amène le volume total à 49 ml. Après avoir ajouté 1 ml de solution à 1% d'hypochlorite tamponnée au même p_H, on agite et on ferme le robinet R_1. Le traitement pendant 20 minutes à 80° C amène la précipitation totale de l'oxyde hydraté de fer(III). Au cours du chauffage au thermostat, l'agitation s'effectue par de très fines bulles d'air qui montent à travers la solution au fur et à mesure de la dilatation de l'air contenu dans *A*. Après la précipitation totale, on filtre facilement le précipité en refroidissant le récipient *A*. On achève la filtration en faisant le vide dans *A* à l'aide d'une trompe à eau. Le précipité est lavé 3 fois, chaque fois, avec 3 ml de la même solution-tampon diluée au $^1/_5$.

2° Précipitation de l'oxyde hydraté de fer(III) par chauffage d'une solution du dérivé ferrique de la formaldoxime.

On prépare d'abord la solution de dérivé ferrique de la formaldoxime: à 10 ml de la solution du fer(III) on ajoute 50 ml de la solution de formaldoxime. On fixe à 8 le p_H de cette solution à l'aide de la solution normale d'hydroxyde de sodium, il apparaît une coloration rouge-orangé. On porte le volume de cette solution à 100 ml avec de l'eau distillée. On verse, dans le récipient *B*, 10 ml de cette solution et 20 ml d'une solution contenant 10 μg de molybdène ou de chrome, et avec une solution-tampon on en fixe le p_H à la valeur désirée. On complète la solution à 50 ml avec de l'eau distillée. On ferme le robinet, on porte la solution à 80° C pendant 20 minutes. L'oxyde hydraté de fer(III) précipite alors quantitativement. La filtration se fait comme indiqué au paragraphe précédent.

3° Précipitation de l'oxyde hydraté de fer(III) à partir d'une solution de dérivé ferrique de EDTA par chauffage en présence d'eau oxygénée.

On prépare d'abord la solution du dérivé ferrique de EDTA: on mélange 10 ml de la solution de fer(III) et 6 ml de EDTA *N*/50, puis on porte le volume à 90 ml. On fixe le p_H à 3 environ, on complète la solution à 100 ml avec de l'eau distillée.

On verse dans le récipient *B* 10 ml de cette solution, 20 ml d'une solution contenant 10 μg de molybdène ou de chrome et 1 ml d'eau oxygénée à 30%. On ajuste le p_H et on ajoute l'eau distillée jusqu'à 50 ml. On ferme le robinet. On chauffe la solution à 80° C. Aux p_H inférieurs à 5, il faut plus de 20 minutes pour la précipitation complète de l'oxyde hydraté de fer(III). On filtre le précipité après la précipitation totale.

4° Précipitation de l'oxyde hydraté de manganèse(IV) à partir d'une solution de sulfate manganeux par oxydation au moyen du permanganate de potassium.

Tableau II

p_H initial	p_H final	Fe dans le liquide filtré μg/50 ml
8,02	8,07	< 2
9,02	8,98	< 2
9,50	9,56	< 2
9,98	9,93	2
10,15*	10,15	25
10,28*	10,34	50
10,60*	10,69	80
11,32**	11,26	88

* Na_2CO_3 en excès.
** NaOH en excès.

Dans le récipient *B* on verse 3 ml de solution manganeuse (3 mg de Mn), 10 ml de solution standard de molybdène ou de chrome et 20 ml d'eau distillée, on en fixe le p_H avec 5 ml de solution-tampon. On dilue la solution à 50 ml avec une solution contenant 2 ml de la solution de permanganate (2 mg de Mn) et 5 ml de la même solution-tampon.

En milieu alcalin la réaction se produit immédiatement et la coagulation s'achève par le traitement à 80° C. En milieu acide ($p_H < 6$), au contraire, la précipitation ne s'effectue que lentement: le chauffage amène la précipitation totale. On filtre le précipité.

On précipite l'oxyde hydraté de fer(III) et de manganèse(IV) à l'aide des quatre méthodes mentionnées ci-dessus. Les mesures du p_H initial et final nous montrent qu'ils restent sensiblement constants au cours de la précipitation. Les p_H avant et après la précipitation par la méthode de Fe(III)-formaldoxime sont donnés dans le Tableau II. Notons qu'on trouve d'autant plus de fer(III) dans le filtrat que le p_H est plus élevé: une partie d'oxyde hydraté de fer passant à travers le filtre à l'état colloïdal.

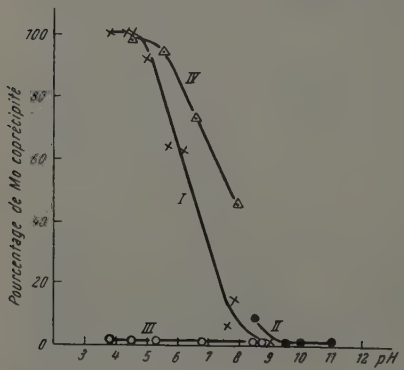


Fig. 2

Résultats et discussion

1° Comportement du molybdène dans la précipitation de l'oxyde hydraté de fer(III).

Dans la Fig. 2, nous donnons les pourcentages coprécipités d'une quantité de molybdène, dans la précipitation de l'oxyde hydraté de fer(III).

Par la méthode Fe(III)-NaOCl, on retrouve quantitativement le molybdène dans le précipité si le p_H de la solution est inférieur à 4. A p_H supérieur à 9, par contre, on le retrouve totalement dans la phase aqueuse. Aux p_H intermédiaires, on trouve cet élément dans les deux phases solide et liquide en proportions différentes.

A l'aide de la méthode de destruction thermique de Fe(III)-formaldoxime, on a constaté que tous le molybdène reste en solution au-dessus de p_H 9.

Par la méthode de Fe(III)-EDTA-H_2O_2, on a pu trouver le molybdène totalement dans le liquide filtré à tous les p_H de nos expériences, soit entre 3,8—11. Ce phénomène a pour raison la production du permolybdate qui se comporte tout différemment du molybdate.

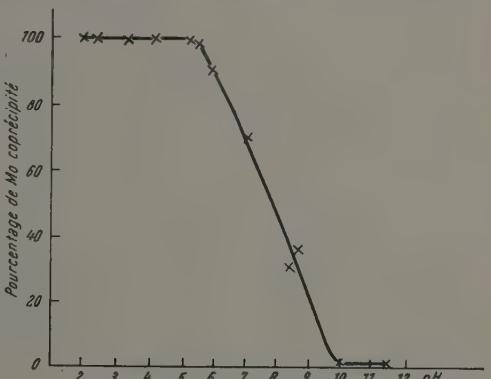


Fig. 3

A titre de comparaison nous donnons les résultats obtenus par la méthode de l'hydrolyse de l'urée de *Willard*[11,12]. En augmentant graduellement les temps de chauffage d'une solution contenant de l'urée, on peut facilement déterminer le p_H final de cette solution. On se servira de cette méthode de détermination du p_H dans la précipitation de l'oxyde hydraté de fer(III). On obtient ainsi une courbe déplacée vers les p_H alcalins par rapport aux premières. On pourrait expliquer ce phénomène comme suit: la précipitation du molybdène commence à un p_H plus bas que le p_H final qu'on s'est fixé et donne lieu à un pourcentage de molybdène coprécipité plus élevé: le molybdène est coprécipité quantitativement pendant le laps de temps de chauffage où le p_H est inférieur à 4; la poursuite du chauffage amène à des p_H supérieurs où le molybdène repasse partiellement en solution.

2⁰ Comportement du molybdène dans la précipitation de l'oxyde hydraté de manganèse(IV).

Nous présentons dans la Fig. 3 le comportement du molybdène dans la précipitation de l'oxyde hydraté de manganèse(IV).

A p_H inférieur à 5,3, on peut recueillir tout le molybdène dans le précipité. Au p_H supérieur à 10, par contre, on trouve cet élément totale-

ment en solution. La différence entre les valeurs de ces p_H limites serait due à des propriétés différentes des précipités ferrique et manganique.

3° Comportement du chrome dans la précipitation de l'oxyde hydraté de fer(III).

Dans la Fig. 4 est donné le comportement du chrome dans la précipitation de l'oxyde hydraté de fer(III).

Par la méthode de destruction thermique de la Fe(III)-formaldoxime, tout le chrome est trouvé quantitativement dans le précipité pour les p_H compris entre 8,2 et 9,5.

A l'aide de la méthode de Fe(III)-EDTA-H_2O_2, on a vérifié que le chrome reste totalement en solution pour les p_H supérieurs à 8,2, et que même au-dessous de ce p_H la plupart du chrome demeure en solution. Ce phénomène a pour raison le fait que le chrome(III) peut être oxydé par l'eau oxygénée au-dessus de p_H 8.

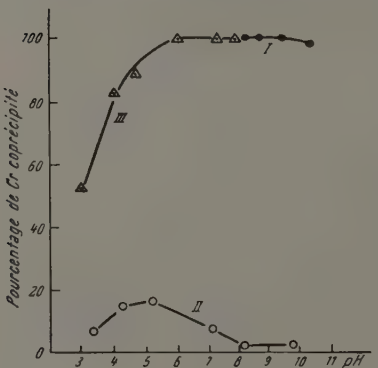


Fig. 4

La méthode de l'hydrolyse de l'urée nous fait connaître que par cette méthode le chrome est retenu quantitativement au précipité aux p_H supérieurs à 6 et qu'au-dessous de ce p_H la rétention de cet élément diminue au fur et à mesure de l'abaissement du p_H.

4° Efficacité de la coprécipitation à p_H constant en microanalyse.

L'usage de la méthode de coprécipitation décrite dans ce mémoire nous a montré qu'en opérant à p_H convenablement choisi on peut concentrer une microquantité de certains éléments et la séparer quantitativement.

D'après le même principe, on peut précipiter beaucoup d'autres éléments, par exemple les carbonates et les sulfates alcalino-terreux; nous étudierons ultérieurement le comportement d'autres éléments présents en traces dans la précipitation des oxydes hydratés de fer(III) et de manganèse(IV) et des autres composés.

Résumé

Nous avons présenté d'une part le principe de la méthode de précipitation des oxydes hydratés de fer(III) et de manganèse(IV) á p_H constant et d'autre part l'importance de la valeur du p_H dans la coprécipitation.

Nous avons montré l'efficacité de cette méthode pour concentrer et séparer une très petite quantités de certain élément.

Nous avons donné les comportements du molybdène et du chrome dans la précipitation des oxydes hydratés mentionnés plus haut.

Zusammenfassung

Es wird über ein Verfahren zur Fällung der Oxydhydrate von Eisen(III) und Mangan(IV) bei konstantem p_H berichtet und die Bedeutung des p_H-Wertes für die gemeinsame Fällung hervorgehoben. Die Leistungsfähigkeit der Methode zur Anreicherung und Trennung sehr geringer Mengen dieser Elemente wird gezeigt. Das Verhalten von Molybdän und Chrom bei der Fällung der erwähnten Oxydhydrate wird beschrieben.

Summary

The principle of the method of precipitating oxides of iron(III) and manganese(IV) at constant p_H is given. The importance of the p_H value in coprecipitation is also discussed. The effectioness of this method for concentrating and separating a very slight amount of a particular element is demonstrated. The behavior of molybdenum and chromium in the above precipitation of hydrous oxides is discussed.

Bibliographie

[1] *E. B. Sandell*, Colorimetric Determination of Traces of Metals. New York: Interscience. 1944. pp. 114, 137, 158, 201, 215, 235, 241, 247, 330, 415, 439.
[2] *S. Kallman* et *F. Pristera*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **13**, 8 (1941).
[3] *B. Park*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **6**, 188 (1934).
[4] *C. A. Greenleaf*, J. Assoc. Off. Agric. Chemistry **24**, 337 (1941).
[5] *F. Haber*, Z. angew. Chem. **40**, 303 (1927).
[6] *M. Tanaka*, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **72**, 29 (1951).
[7] *K. Sugawara*, *M. Tanaka* et *H. Naitô*, Bull. Chem. Soc. Japan **26**, 417 (1953).
[8] *K. Sugawara*, *M. Tanaka* et *A. Kozawa*, Bull. Chem. Soc. Japan **28**, 492 (1955).
[9] *M. Tanaka* et *S. Kanamori*, Analyt. Chim. Acta **14**, 263 (1956).
[10] *W. D. Urry*, Amer. J. Science **239**, 191 (1941).
[11] *H. H. Willard*, Analyt. Chemistry **22**, 1372 (1950).
[12] *L. Gordon*, Analyt. Chemistry **24**, 459 (1952).
[13] *L. Gordon*, *H. Teicher* et *B. P. Burtt*, Analyt. Chemistry **26**, 992 (1954).
[14] *W. M. McNevin* et *M. L. Dunton*, Analyt. Chemistry **26**, 1246 (1954).
[15] *E. B. Sandell*, loc. cit. [1], pp. 330—333.
[16] *M. Tanaka*, Bull. Chem. Soc. Japan **23**, 165 (1950).

Compagnie Pechiney, Laboratoire du Service de Recherches de Fabrications, Saint-Jean-de-Maurienne (France)

Détermination spectrophotométrique de l'aluminium et du fer dans les siliciums industriels

Par

J. Bril

(Avec la collaboration de *P. van de Leur*)

Avec 3 Figures

(Reçu le 6 août 1957)

Un dosage colorimétrique suffisamment précis des traces d'aluminium dans le silicium industriel se heurte, particulièrement du fait de la présence du fer, à de grosses difficultés que ne résolvent de façon satisfaisante aucune des techniques colorimétriques classiques. C'est après avoir systématiquement essayé d'adapter à ce cas particulier l'emploi de l'aluminon, de l'ériochrome cyanine R, de l'alizarine S, de l'hématoxyline et du stilbazo, que nous nous sommes tournés vers le «ferron» ou acide 8-hydroxy 7-iodo 5-quinoléine sulfonique.

Signalé par *Yoe* dès 1932 comme réactif du fer ferrique[1] puis par *Swank* et *Mellon* en 1937 comme réactif de l'aluminium[2], c'est *Davenport* qui en a le premier, en 1949, décrit l'application au dosage de ce métal[3].

Partant du mode opératoire décrit par *Davenport*, nous avons repris son étude de la réaction qui a été ultérieurement appliquée au problème que nous avions en vue; sa solution a pu être étendue par surcroît à l'analyse des ferro-siliciums, des terres, des produits carbonés et doit pouvoir l'être, sans que nous en ayons l'expérience, à celle des fontes et aciers.

Les mesures spectrophotométriques ont été faites avec le spectrophotomètre électronique *Jobin* et *Yvon* type MAROC. L'intensité de la coloration jaune des solutions de réactif a imposé l'emploi exclusif de la colorimétrie différentielle; toutes les mesures étaient faites à bande passante minimum; les valeurs des absorptions, relatives à l'utilisation de cuves de 1,00 cm d'épaisseur utile, sont exprimées en unités de densité optique.

1° Etude du dosage sur solutions synthétiques

Les solutions de fer ferrique et d'aluminium utilisées titrent 50 μg par ml de cation et sont sulfuriques $N/10$.

Le mode opératoire de principe est le suivant (dérivé de celui de *Davenport*): A 2 ml d'une solution de cation sont ajoutés successivement 10 ml de tampon acéto-acétique normal en acide acétique et en acétate de sodium, puis 5 ml d'une solution aqueuse de ferron à 0,2%; le volume de la liqueur est enfin ajusté en fiole jaugée à 50 ml avec de l'eau désionisée.

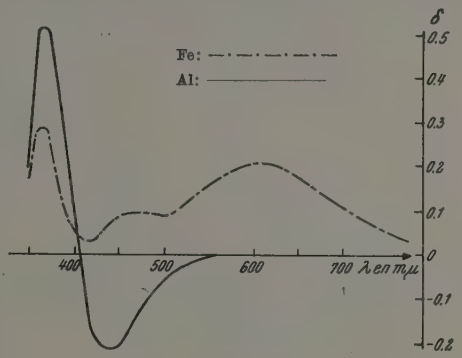


Fig. 1

Courbes d'absorption. Fig. 1 représente les courbes d'absorption entre 345 et 700 mμ obtenues dans les conditions ci-dessus. Ces courbes, obtenues par mesures faites de 50 en 50 Å présentent les points remarquables suivants:

a) Complexe Al-Ferron: L'absorption du complexe est, au-dessous de 333,5 mμ, négative par rapport à celle du blanc de réactifs; elle est nulle pour 333,5—404,5 et à partir de 570 mμ environ; elle présente un maximum pour 365 mμ et un minimum négatif pour 440 mμ.

b) Complexe Fe-Ferron: Egalement négative dans l'UV par rapport à celle du blanc de réactifs, l'absorption de ce complexe est nulle pour 307 mμ; elle présente des maximums pour 360—470 et environ 600 mμ et des minimums pour 420 et 500 mμ.

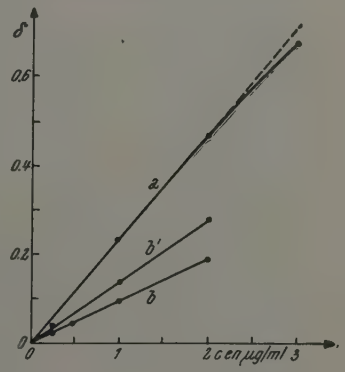


Fig. 2

La disposition relative de ces deux courbes suggère immédiatement la possibilité du dosage simultané de l'aluminium et du fer dans une solution les contenant tous deux, sous réserve de connaître la part due au fer dans l'absorption globale mesurée à 365 mμ.

La partie de ces courbes relative à l'UV plus lointain n'est pas représentée ici. Quoique présentant certaines singularités qui pourraient être décrites ultérieurement, elle n'a pas été utilisée.

Loi de Beer. On a observé que la loi de *Beer* était vérifiée à mieux que 0,5% près pour des concentrations en cations inférieures ou égales à 2 μg par ml, tant pour Al à 365 mμ que pour Fe(III) à 365 et 600 mμ. Au-delà de cette concentration une extrapolation devient hasardeuse et une augmentation de la quantité de réactif ne parvient pas à améliorer la fidélité à la loi de *Beer* au-delà de 3 μg/ml au plus (Fig. 2). Par mesure de sécurité on s'efforcera lors d'un dosage de choisir une prise d'essai ne donnant pas, à 365 mμ, une absorption globale supérieure à celle que donnerait à cette longueur d'onde une solution à 2 μg/ml d'aluminium.

Influence du temps. La réaction du ferron avec l'aluminium ou le fer est instantanée. Les solutions sont utilisables plusieurs heures après leur préparation pour un dosage de qualité courante comme le montre le Tableau I ci-dessous qui exprime en fonction du temps la décroissance de l'absorption d'une solution du complexe Al-ferron, exprimée en pour cent de la densité optique initiale (t = 1 min).

Tableau I

t	1 min	2	5	10	15	30	45	1 h	2	3	7	10	24	2 j	3
%	0,0	—0,4	—0,4	—0,4	—0,4	—0,2	0,0	1,0	1,0	1,0	1,9	3,1	5,0	7,9	10,2

D'autre part si la solution de ferron est utilisable immédiatement après sa préparation on en constate, en l'absence de précautions spéciales, une lente dégradation, qui se traduit par un abaissement de la sensibilité de la réaction en fonction de l'âge de la solution de réactif. A titre indicatif, signalons que nous avons observé en 25 jours un abaissement de la sensibilité de la réaction Al-Ferron de 22,5%; la sensibilité de la réaction Fe-ferron ne subissait pendant le même temps qu'une diminution de l'ordre de 2%.

Sensibilités. En fonction de ce qui précède, nous nous contenterons de donner dans le Tableau II les valeurs maximum des coefficients d'extinction moléculaire que nous avons rencontrées. On notera que des réactifs de diverses provenances ont conduit à des sensibilités parfois fort différentes.

Tableau II

	Al	Fe
ε 365 mμ	6840	7940
ε 600 mμ	0	5710

Ces valeurs correspondent à des limites de détection approximatives (0,005 unité de densité optique) de 0,02 μg/ml pour l'aluminium à 365 mμ, et de 0,05 μg/ml pour le fer à 600 mμ.

Influence du p_H. Ce qui précède concerne des solutions de p_H 4,7 $\pm$ 0,05, valeur théorique confirmée par mesures au cours des essais. Des solutions

analogues ont été préparées avec des tampons différents choisis de façon à conférer aux solutions finales des valeurs de p_H comprises entre 4,15 et 5,35. Le blanc de réactifs utilisé pour chaque mesure était ajusté au même p_H. Les mesures ont montré que l'absorption à 365 mμ des solutions de complexe Al-Ferron, inférieures à celles du blanc de réactif pour les valeurs de p_H 2,7 et 6,4, est maximum entre p_H 4,9 et 5,35 (Tableau III). Quant aux solutions de complexe fer-ferron, leur absorption est indépendante du p_H, tant à 365 qu'à 600 mμ, entre p_H 4 et 5,5 environ.

Tableau III

p_H	2,7	4,15	4,55	4,75	4,9	5,35	6,4
365 mμ	— 0,033	0,455	0,490	0,507	0,510	0,510	— 0,015

Ions interférant. Un certains nombre de cations présentant par ailleurs des analogies avec Al(III) donnent avec le ferron dans les conditions du mode opératoire exposé plus haut des courbes d'absorption de forme analogue à celle du complexe de l'aluminium; ces cations sont évidemment de nature à perturber la colorimétrie; citons particulièrement Ti(IV), Zr(IV), Be(II), Ga(III). D'autres, tels que Cu(II), Zn(II), interfèrent également.

Les produits dont nous avions en vue l'analyse contiennent habituellement des traces de titane et sont susceptibles de contenir en outre des traces de zinc et de cuivre. C'est sur ces trois métaux qu'a particulièrement porté notre attention.

a) Cas du cuivre et du zinc. Le Tableau IV (numéros 16 à 20) montre la perturbation apportée par ces deux métaux lors de la détermination de l'aluminium. Il en résulte que pour un dosage de qualité courante seuls les taux de cuivre inférieurs à 25% et les taux de zinc inférieurs à 15% du taux d'aluminium pourront être négligés: c'est le cas général pour les siliciums industriels.

Nous avons essayé de complexer ces métaux par un certain nombre d'agents couramment utilisés. Dans les conditions de la colorimétrie, les ions CN^-, SCN^-, la thiourée, le diéthyldithiocarbamate se sont révélés sans effet. Lorsque les taux de cuivre ou de zinc présents seront susceptibles de perturber la colorimétrie de l'aluminium on devra donc procéder préalablement à leur séparation, par exemple au moyen d'une extraction par la dithizone.

b) Cas du titane. En présence de titane il est nécessaire de corriger l'absorption globale mesurée à 365 mμ de la part qui revient à cet élément. Celle-ci a été trouvée sur solution synthétique égale à 40% environ de l'absorption due à l'aluminium à concentration égale. On pourra ainsi

faire une correction approximative immédiate sous réserve de connaître le taux de titane de la solution. Cette correction a été appliquée aux résultats numéros 8 à 15 du Tableau IV ci-dessous. La mesure de l'absorptions dans les conditions du dosage d'une solution de concentration connue en titane permettra une meilleure approximation dans la mesure où le complexe titane-ferron obéit dans ces conditions à la loi de *Beer*, ce qui a été vérifié.

On notera à ce propos que le réactif commercialisé sous le nom de «tiron» permet avec une sensibilité environ 15 fois plus grande que la réaction de l'eau oxygénée la détermination très précise de faibles traces de titane[4].

Tableau IV

N°	mis (μg)					retrouvé (μg) après éventuelle correction pour Ti			
	Al	Fe	Cu	Zn	Ti	Al	ε%	Fe	ε%
1	25	25				25,5	2	24,5	— 2
2	25	50				25,5	2	49	— 2
3	25	100				25,5	2	99	— 2
4	50	25				49	— 1	24,5	— 2
5	50	50				448	4	49	— 2
6	12,5	75				13	4	75	0
7	100	100				87,5	— 12,5	99	— 1
8	100				2,5	101	1		
9	100				5	103	3		
10	100				12,5	103,5	3,5		
11	100				25	105,5	5,5		
12	37,5	37,5			2,5	39,5	5,3	37,5	0
13	50	25			5	52,5	5	25,5	2
14	62,5	37,5			2,5	64	2,4	38	1,3
15	30	20			2,5	30,5	1,7	21	5
16	100	25	25			102,5	2,5		
17	100		50			127	27		
18	100		100			154	54		
19	100			25		107,5	7,5		
20	100			50		124	24		

Complexation et valence du fer. Afin de rendre possible le dosage de l'aluminium en présence de fortes quantités de fer, nous avons cherché à dissimuler ce dernier au réactif. Nous n'y sommes parvenus ni par complexation, ni par réduction, par aucun des agents suivants (dont certains d'ailleurs, en raison de leur action complexante sur l'aluminium auraient été inapplicables dans un dosage concret): ions tartrique, citrique, malique, borique, thiomalique, azothydrique, thioglycolique, ascorbique; hydroxylamine et quinhydrone.

2° Essais d'applications

Analyse du silicium. Nos premiers dosages concrets d'aluminium et de fer par cette méthode ont été faits sur des siliciums industriels titrant plus de 99,8% de silicium. Une attaque nitrofluorhydrique permettant de se débarrasser du silicium sous forme d'acide fluosilicique volatil est suivie d'un chauffage en présence d'acide sulfurique poussé jusqu'à élimination totale du fluor en excès. La liqueur provenant de la reprise à l'eau est ajustée à un volume convenable et la colorimétrie est effectuée sur un prélèvement contenant moins de 100 μg environ de la somme Al + Fe.

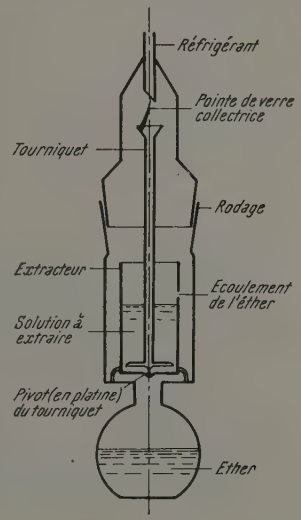


Fig. 3

a) Dosage de l'aluminium. A trois prises d'essai d'un même échantillon d'un silicium particulièrement pur, ont été ajoutées avant l'attaque sous forme de solution titrée des quantités d'aluminium correspondant à des teneurs de 250, 750 et 1250 ppm dans le matériau primitif. Parallèlement était poursuivies l'analyse du silicium lui-même et celle des réactifs d'attaque. Les résultats consignés dans le Tableau V (numéros 1 à 5) font apparaître une erreur maximum de — 12,4% sur la détermination de l'aluminium ajouté.

b) Dosage du fer. Le fer a été déterminé sur cinq échantillons différents de silicium et sur un «blanc» de réactifs, d'une part en même temps que l'aluminium par la méthode au ferron, d'autre part par la méthode à l'orthophénantroline choisie et considérée comme méthode de référence. Les résultats (numéros 6 à 11) du Tableau V font apparaître une erreur de — 8,8% pour la détermination d'un taux de fer de l'ordre de 250 ppm dans le silicium analysé.

Analyse des ferrosiliciums. Dans ces produits le rapport Al/Fe étant de l'ordre de 0,01, on a cherché en l'absence d'un procédé convenable de complexation du fer à séparer ce dernier avec une efficacité suffisante. La méthode classique pour cette séparation est l'électrolyse sur cathode de mercure. Nous lui avons toutefois préféré l'extraction à l'éther du chlorure ferrique, rendue facile et automatique par l'extracteur Stroehlein schématisé sur la Fig. 3. L'extraction de 250 mg de fer est complète en une demi-heure.

La technique du dosage consiste à précipiter dans la solution aqueuse obtenue après l'attaque (cf. supra) les hydroxydes précipitables par

l'ammoniaque; ceux-ci sont ensuite séparés par filtration et redissous dans l'acide chlorhydrique 7 *N*. Cette liqueur est alors soumise à l'extraction et, une fois débarrassée du fer, amenée par addition d'ammoniaque à p_H 3—4 environ puis ajustée à volume convenable. On fait la colorimétrie sur une partie aliquote.

Les lignes 13 à 15 du Tableau V donnent trois exemples d'applications à deux ferrosiliciums et à un ferrobore. La comparaison des résultats est faite par rapport à ceux donnés par une méthode de référence comportant séparation électrolytique du fer sur cathode de mercure et gravimétrie de l'oxinate d'aluminium.

Tableau V

		Al trouvé (ppm)	Al trouvé — EB (ppm)	ε %
1	Essai à blanc (EB)	50	0	—
2	Si n° 1	116	56	—
3	Si n° 1 + 250 ppm	335	219	— 12,4
4	Si n° 1 + 750 ppm	810	694	— 7,5
5	Si n° 1 + 1250 ppm	1335	1219	— 2,5

		Fe (o-phénanthroline) ppm	Fe (ferron) ppm	ε %
6	EB.....	75	80	+ 6,7
7	SSi n° 2	312	312	0
8	Si n° 3	300	292	— 2,7
9	Si n° 4	260	237	— 8,8
10	Si n° 5	290	287	— 1,0
11	Si n° 6	257	237	— 7,8

		Al gravim. de l'oxinate: %	Al % par ferron avant correction du titane	Al % par ferron après correction du titane	ε %
13	Fe-Si n° 1	0,30	0,32	0,27	— 10
14	Fe-Si n° 2	0,295	0,32	0,30	+ 1,7
15	Fe-B	0,85	0,90	—	+ 5,9

Dans chaque cas, la colorimétrie comporte:

l'établissement d'une courbe d'étalonnage pour Al à 365 mμ (courbe *a*),
l'établissement d'une courbe d'étalonnage pour Fe à 365 mμ (courbe *b'*),
l'établissement d'une courbe d'étalonnage pour Fe à 600 mμ (courbe *b*).

L'absorption de la solution finalement examinée est déterminée d'abord à 365 mμ puis à 600. Cette dernière mesure donne directement

sur la courbe *b* la concentration en fer de la solution; on en déduit, sur *b'*, la part qui revient au fer dans l'absorption globale déterminée lors de la première mesure; la différence entre celle-ci et la part due au fer dans cette mesure est interprétée sur la courbe *a*, ce qui donne la concentration en aluminium.

Eventuellement, l'absorption mesurée à 365 mμ devra être corrigée de l'absorption due au titane, dont le taux est supposé préalablement déterminé. Cette correction se fera comme il a été vu plus haut: « Ions interférants; cas du titane ».

Résumé

Le dosage colorimétrique de l'aluminium par le ferron a été précisé et les modalités de son application à l'analyse des siliciums et ferrosiliciums décrites. La précision est de l'ordre de celle de la gravimétrie de l'oxinate, et le procédé, qui permet en même temps la détermination du fer, est beaucoup plus rapide.

Zusammenfassung

Die kolorimetrische Bestimmung des Aluminiums mittels Ferron wurde ausgearbeitet und ihre Anwendung auf die Analyse von Silicium und Ferrosilicium beschrieben. Die Genauigkeit des Verfahrens entspricht der Gravimetrie des Oxinats. Es ist aber rascher und gestattet gleichzeitig die Bestimmung des Eisens.

Summary

The colorimetric determination of aluminium by ferron has been made exact and the methods of applying it to the analysis of silicon and ferrosilicons are described. The accuracy is of the order of the gravimetric oxinate procedure and the method which permits the simultaneous determination of iron, is much faster.

Bibliographie

[1] *J. H. Yoe*, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 4139 (1932).

[2] *H. W. Swank* et *M. G. Mellon*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 406 (1937).

[3] *W. H. Davenport* Jr., Analyt. Chemistry **21**, 710 (1949).

[4] *J. H. Yoe* et *Armstrong*, Analyt. Chemistry **19**, 100 (1947).

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz

Metallfällungen mit Mono- und Dimethylarsinsäure

Von

R. Pietsch

(Eingegangen am 9. August 1957)

In einer früheren Arbeit[3] wurde über die durch Mono- und Diphenylarsinsäure mit einzelnen Metallionen erzielbaren Fällungen berichtet. Entsprechend der von *F. Feigl*[2] aufgezeigten Gruppenwirkung organischer Verbindungen haben sich dabei Unterschiede in den Fällungsbeginnen der einzelnen Metallionen mit den beiden Säuren gezeigt. Im allgemeinen ist beim Übergang von der Phenylarsinsäure auf die Diphenylarsinsäure eine Verschiebung der Fällungsbeginne der Metalle zu alkalischeren Werten zu erkennen. Dies kann nun, bedingt durch das Eintreten eines zweiten Benzolkernes, auf räumliche Schwierigkeiten zurückzuführen sein oder auf die gleichzeitig damit erfolgende Veränderung der Arsensäuregruppe. Um dieser Frage näherzukommen, wurden die beiden analogen Methylarsinsäuren, die Mono- und Dimethylarsinsäure in analoger Weise bearbeitet.

Das Natriumsalz der Methylarsinsäure wurde nach der Vorschrift von *N. Uhlinger* und *N. Cook*[4] aus Natriumarsenit und Dimethylsulfat hergestellt und mit festem Bariumhydroxyd nach *G. Favrel*[1] gereinigt. Das entsprechende Natriumkakodylat wurde in der im Handel üblichen Form verwendet. Wegen seines schwankenden Wassergehaltes wurde es analysiert und zu den Versuchen jeweils entsprechende Mengen verwendet.

Bei beiden Säuren wurden etwa 0,02-m Lösungen verwendet, wobei die Säuren gegenüber den Metallionen stets in einem etwa 15fachen Überschuß vorhanden waren.

Tabelle 1. Methylarsinsäure

Metallion	Farbe des Niederschlages	pH bei Fällungsbeginn	Bemerkung
Be^{2+}	weiß	5,5	quantitativ
Mg^{2+}	weiß	8	nicht quantitativ
Ca^{2+}	weiß	9	nicht quantitativ
Sr^{2+}	weiß	9	nicht quantitativ
Ba^{2+}	weiß	9	nicht quantitativ
Al^{3+}	weiß	3	quantitativ
Y^{3+}	weiß	3	quantitativ
La^{3+}	weiß	5	quantitativ
Ce^{3+}	weiß	4	quantitativ
Ti^{4+}	weiß	1,5	nicht quantitativ
Zr^{4+}	weiß	< 1	quantitativ
Th^{4+}	weiß	1	quantitativ
V^{5+}	keine Reaktion		
Cr^{3+}	grün	3,5	quantitativ
Cr^{6+}	keine Reaktion		
Mo^{6+}	keine Reaktion		
W^{6+}	keine Reaktion		
UO_2^{2+}	gelblich	1	quantitativ
Mn^{2+}	weiß	5	quantitativ
Fe^{2+}	grün	5	nicht quantitativ
Fe^{3+}	braun	1,5	nicht quantitativ
Co^{2+}	violett	5	quantitativ
Ni^{2+}	grün	6	nicht quantitativ
Ru^{3+}	keine Reaktion		
Rh^{3+}	keine Reaktion		
Pd^{4+}	keine Reaktion		
Ir^{4+}	keine Reaktion		
Pt^{4+}	keine Reaktion		
Cu^{2+}	grün	4	quantitativ
Ag^{+}	gelb	5	quantitativ
Au^{3+}	keine Reaktion		
Zn^{2+}	weiß	6	nicht quantitativ
Cd^{2+}	weiß	5	quantitativ
Hg^{+}	gelb	2	nicht quantitativ
Hg^{2+}	gelb	4	nicht quantitativ
In^{3+}	weiß	2,5	quantitativ
Tl^{+}	keine Reaktion		
Sn^{2+}	weiß	2	quantitativ
Sn^{4+}	weiß	1	quantitativ
Pb^{2+}	weiß	5	nicht quantitativ
Bi^{3+}	weiß	1	quantitativ

Die Niederschläge sind durchwegs, mit Ausnahme von Fe^{3+}, gut filtrierbar. Mn^{2+} gibt kristalline, seidig glänzende Fällungen. Sonst sind die Niederschläge durchwegs flockig und zeigen die zu erwartenden Farben.

Tabelle 2. Dimethylarsinsäure

Metallion	Farbe des Niederschlages	p_H bei Fällungsbeginn	Bemerkung
Be^{2+}	weiß	6	quantitativ
Mg^{2+}	weiß	8	nicht quantitativ
Ca^{2+}	weiß	8,5	nicht quantitativ
Sr^{2+}	weiß	10	nicht quantitativ
Ba^{2+}	weiß	10	nicht quantitativ
Al^{3+}	weiß	6	nicht quantitativ, nur in konz. Lösung
Y^{3+}	weiß	6	quantitativ
La^{3+}	weiß	6	quantitativ
Ce^{3+}	weiß	7	quantitativ
Ti^{4+}	weiß	5,5	nicht quantitativ
Zr^{4+}	weiß	5	quantitativ
Th^{4+}	weiß	8	quantitativ
V^{5+}	keine Reaktion		
Cr^{3+}	in konz. Lösungen bei p_H 5 leichte Trübung		
Cr^{6+}	keine Reaktion		
Mo^{6+}	keine Reaktion		
W^{6+}	keine Reaktion		
UO_2^{2+}	weiß	2	quantitativ
Mn^{2+}	hellbraun	6	quantitativ
Fe^{2+}	grün	6,5	quantitativ
Fe^{3+}	nur braune Farbe ab p_H 2,5; stark alkalisch: Fällung		
Co^{2+}	blau	7,5	quantitativ
Ni^{2+}	grün	6,5	quantitativ
Ru^{3+}	keine Reaktion		
Rh^{3+}	keine Reaktion		
Pd^{4+}	braun	7	nicht quantitativ
Ir^{4+}	keine Reaktion		
Pt^{4+}	keine Reaktion		
Cu^{2+}	grün	6	quantitativ
Ag^{+}	keine Reaktion bis p_H 8		
Au^{3+}	keine Reaktion		
Zn^{2+}	weiß	6,5	quantitativ
Cd^{2+}	weiß	7,5	quantitativ
Hg^{+}	gelbbraun	3	nicht quantitativ
Hg^{2+}	gelb	4	nicht quantitativ
In^{3+}	weiß	7,5	quantitativ
Tl^{+}	keine Reaktion		
Sn^{2+}	weiß	5	quantitativ
Sn^{4+}	weiß	1	quantitativ
Pb^{2+}	weiß	6	quantitativ
Bi^{3+}	weiß	2	quantitativ

Die Niederschläge von Ca^{2+} und Mg^{2+} sind schleimig, alle anderen flockig. Schlecht filtrierbar sind nur die Niederschläge von Zr^{4+}, Fe^{3+} und Sn^{4+}. Die Farben der Niederschläge von UO_2^{2+} und Co^{2+} haben sich gegenüber der Monosäure verändert, die anderen sind gleichgeblieben.

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Gegenüberstellung der Fällungsbeginne der einzelnen Metallionen mit den beiden Säuren:

Tabelle 3

pH	Methylarsinsäure	Dimethylarsinsäure
1	Zr^{4+}	
	Th^{4+}, UO_2^{2+}, Sn^{4+}, Bi^{3+}	Sn^{4+}
	(Ti^{4+}, Fe^{3+})	
2	Sn^{2+} (Hg^{+})	UO_2^{2+}, Bi^{3+}
	In^{3+}	(Fe^{3+})
3	Al^{3+}, Y^{3+}	(Hg^{+})
	Cr^{3+}	
4	Ce^{3+}, Cu^{2+} (Hg^{2+})	(Hg^{2+})
5	La^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ag^{+}	Zr^{4+}, Sn^{2+} (Ti^{4+}, Cr^{3+})
	Cd^{2+} (Pb^{2+})	
	Be	
6		Pb^{2+}, Be^{2+}, Y^{3+}, La^{3+}, Mn^{2+}
	(Ni^{2+}, Zn^{2+})	Cu^{2+} (Al^{3+})
		Fe^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}
7		Ce^{3+} (Pd^{4+})
		Co^{2+}, Cd^{2+}, In^{3+}
8	(Mg^{2+})	(Mg^{2+}), Th^{4+}
		(Ca^{2+})
9	(Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+})	
10		(Sr^{2+}, Ba^{2+})

Auch im Falle dieser beiden Säuren ist wiederum eine sehr starke Tendenz der p_H-Werte des Fällungsbeginnes der Metalle zur Verlagerung nach alkalischeren Werten festzustellen, wenn von der Mono- zur Dimethylarsinsäure übergegangen wird. Diese Tendenz scheint bei Vergleich mit der analogen Tabelle bei der Mono- und Diphenylarsinsäure im gegenständlichen Falle viel stärker zu sein. Bei keinem einzigen Metall wird beim Übergang von der Mono- zur Dimethylarsinsäure das p_H des Fällungsbeginns nach saureren Werten verschoben. Lediglich bei den Ionen Be^{2+}, Sn^{4+}, Hg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} und Ba^{2+} bleibt der Fällungsbeginn in beiden Fällen gleich. Bei den Ionen Ce^{3+}, Cu^{2+}, Ag^{1+}, Cd^{2+}, Zr^{4+}, Th^{4+}, Ti^{4+}, Sn^{2+}, In^{3+}, Al^{3+} und Y^{3+} ändert sich das p_H des Fällungsbeginnes sehr stark und bei den Ionen UO_2^{2+}, Bi^{3+}, Fe^{3+}, Hg^{1+}, Cr^{3+}, La^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+} und Pb^{2+} etwas weniger stark nach alkalischeren Werten. Auffallend ist ferner, daß die Metalle Mo, W und V, die mit Diphenylarsinsäure im Gegensatz zu Phenylarsinsäure Fällungen ergeben haben, die mit abnehmendem p_H-Wert stärker wurden, mit Dimethylarsinsäure keinerlei Reaktion ergeben. Es hat somit den An-

schein, daß die Phenylgruppen im Falle der Diphenylarsinsäure eine Wirkung ausüben, die der Wirkung der veränderten Arsensäuregruppe entgegenläuft, wobei die Art dieser gegensätzlichen Wirkung — eventuell ein Gewichtseffekt — dahingestellt bleiben mag. Bemerkenswert ist ferner, daß einige typische, mit Phenylarsinsäure reagierende Metalle, wie etwa Ti, Fe, Pb und andere, mit Methylarsinsäure nicht mehr quantitativ gefällt werden können. Dies trifft bei Sn nicht zu, das auch als einziges der typisch mit Organoarsensäuren fällbaren Metalle beim Übergang zur Dimethylarsinsäure seinen Fällungs-p_H-Wert nicht verändert. Auch hier wieder lassen sich sehr interessante Wirkungen der Phenylgruppe und eine Differenzierung der fällenden Wirkung der Arsensäuregruppe gegenüber einzelnen Metallen erkennen.

Zusammenfassung

Es wird die analytische Verwendbarkeit von Methylarsinsäure und Dimethylarsinsäure untersucht und die Lage des Fällungsbeginnes der einzelnen Metalle mit den beiden Säuren mitgeteilt. Die Unterschiede zu den Mono- und Diphenylarsinsäuren werden aufgezeigt und besprochen.

Summary

A study was made of the analytical applicability of methylarsinic acid and dimethylarsinic acid. The p_H at which the various metals start to give precipitates with these two acids is given. The differences as compared with mono- and diphenylarsinic acids are shown and discussed.

Résumé

Recherche sur la possibilité d'utilisation analytique des acides méthylarsonique et diméthylarsonique et description des conditions de commencement de précipitation des métaux avec chacun des deux acides. Les différences avec les acides mono- et diphénylarsonique sont mises en évidence et discutées.

Literatur

[1] *G. Favrel*, Bull. sci. pharmacol. **20**, 337 (1913); zitiert nach Chem. Zbl. **1913**, III, 576.

[2] *F. Feigl*, Chemistry of Specific, Selective and Sensitiv Reactions. New York: Academic Press. 1949.

[3] *R. Pietsch*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 161.

[4] *N. Uhlinger* und *N. Cook*, J. Ind. Eng. Chem. **11**, 105 (1919).

Section for Tar Chemistry, Scientific and Research Dept., S. A. Iron and Steel Industrial Corporation, Ltd., P. O. Box 450, Pretoria, South Africa

Aspects of Organic Analysis. VI*: The Micro-Determination of Active Hydrogen in Highly Insoluble Substances

By

G. W. Perold and **Johanna M. Snyman** (née **Theron**)

(Received August 10, 1957)

For the micro-determination of active hydrogen in highly insoluble substituted aromatic amides and terpenoid hydroxy-acids, ether-type solvents[1] as well as dimethylaniline[2] were found to have insufficient solvent power, while pyridine[1] and quinoline gave unsatisfactory results in our hands.

Kairoline (1-methyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline) was tested for this application. This high boiling base displayed excellent solvent power for such highly insoluble substances and gave satisfactory results near

Table I

Substance	Wt. (mg)	Vol. gas (ml at N. T. D.)		% Act. H	
		as found	corr. applied	Calc.	Found
3,4-Xylenol	3.962	1.054	0.330	0.83	0.82
	4.292	1.098	0.330	0.83	0.81
Phenol	5.137	1.609	0.362	1.07	1.09
	3.820	1.256	0.362	1.07	1.05
Benzoic acid	3.743	0.869	0.198	0.82	0.81
	3.710	0.878	0.198	0.82	0.82
2,4-Dinitrophenylhydrazine	3.076	1.288	0.228	1.53	1.55
	3.136	1.301	0.228	1.53	1.54
1-Phenylethanol	4.185	1.076	0.301	0.83	0.83
	4.625	1.150	0.301	0.83	0.83
	4.420	1.160	0.353	0.83	0.82

* Part V: S. Afr. Industr. Chemist 6, 274 (1952).

ordinary temperatures when used as detailed below. As the amounts used are small, viz. 0.5 ml per determination, the use of kairoline as a solvent for this method may therefore be well recommended. Test results, typical of a series obtained in order to allow the use of the method on research samples[3], are given in Table I.

Kairoline[4]

Quinoline methiodide hydrate[5] (m. p. 72°, 60 g) was hydrogenated in ethanol (600 ml) over *Adams'* platinic oxide (0.6 g) at a pressure of 100 lbs/sq. in. for 5 hours at room temperature to yield kairoline hydriodide, which was recrystallised from ethanol (m. p. 166–168°, 74% yield). After adding potassium hydroxide solution the oily base was recovered and distilled to give pure kairoline (b. p. 129–130°/17 mm, full yield). The colourless product was redistilled into ampoules containing about 2 ml kairoline each and sealed *in vacuo*; the product can be kept in this manner for long periods without any deterioration.

Method

The apparatus and procedure of *Pregl*[1] for the Zerewitinoff determination was used, except that

(a) paraffin, b. p. 340–360°/650 mm, was used as the manometric fluid,

(b) the sample together with precisely 0.2 ml of kairoline was placed in the *short* leg and 0.5 ml Grignard reagent (prepared in di-*n*-butyl ether) with 0.3 ml of kairoline was placed in the *long* leg of the reaction tube,

(c) the reaction tube was shaken continuously (eccentric drive) during the determination, burette readings being taken at 3 minutes intervals to constancy both before and after adding the reagent mixture to the sample,

(d) all determinations were carried out at 36°.

A test run was carried out on every ampoule of kairoline opened, using benzanilide or benzoic acid as standard, and the blank correction on the method as a whole so determined. The tabulated values indicate the order of these corrections and the degree of accuracy obtained.

Acknowledgements

Thanks are due to Mr. *J. F. de Waal* for preparative assistance and to the Manager of this Department, Dr. *T. J. W. Jorden*, for permission to publish this contribution.

Summary

Kairoline (1-methyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline) is proposed as a powerful solvent in the Zerewitinoff determination of active hydrogen in highly insoluble organic compounds.

Zusammenfassung

Kairolin (1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin) wird als hervorragendes Lösungsmittel für die Bestimmung von aktivem Wasserstoff in sehr schwer löslichen organischen Substanzen nach Zerewitinoff vorgeschlagen.

Résumé

Les auteurs proposent la kairoline (methyl-1-tetrahydroquinoléine-1,2,3,4) comme solvant de haute efficacité pour les composés organiques particulièrement insolubles lors de la détermination de l'hydrogène actif par la méthode de Zerewitinoff.

References

[1] *F. Pregl, Ed. J. Grant,* Quantitative Organic Microanalysis, 5th Engl. Ed. London: Churchill. 1951. p. 169.

[2] *W. Tschelinzeff,* Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 4534 (1904).

[3] *G. W. Perold* and *F. V. K. von Reiche,* J. Amer. Chem. Soc. **79**, 465 (1957); *G. W. Perold,* J. Chem. Soc. London **1957**, 47.

[4] *C. T. Bahner, W. K. Easly* and *E. Stephen,* J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4198 (1952).

[5] *W. Marckwald* and *E. Meyer,* Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 1884 (1900).

From the Microanalytical Laboratory, Department of Organic Chemistry, The University, Liverpool, England

Some Studies in the Microanalytical Determination of Acetyl Groups

By

A. S. Inglis*

(Received August 10, 1957)

A study of some aspects of the microdetermination of acetyl groups has been made using the methods of *Wiesenberger*[1], and of *Schöniger*, *Lieb* and *El Din Ibrahim*[2]. This has yielded some important results, particularly with regard to the analysis of carbohydrates and the comparative merits of the above procedures.

Iodometric Titration of Acetic Acid

A survey of the literature of the acetyl determination indicated that it was necessary to compare the iodometric and alkalimetric titrations of acetic acid, as the iodometric titration was considered to be superior by *Friedrich* et al.[3,4] who believed that the results for the analyses of carbohydrates were only satisfactory after hydrolysis with *p*-toluene sulphonic acid and iodometric titration of acetic acid. *Suzuki*[5] also believed that this was the ideal procedure for the analysis of carbohydrates, and the text books of quantitative organic microanalysis of *Niederl* and *Niederl*[6] and *Steyermark*[7] recommend the similar procedure of *Elek* and *Harte*[8] for acetyl determinations.

The method of determining acetic acid proposed by *Friedrich*[3,4] may be employed for strong acids; the equation

$$KIO_3 + 5\,KI + 6\,HCl = 3\,I_2 + 6\,KCl + 3\,H_2O$$

is applicable, and the quantity of iodine liberated is proportional to the amount of acid present. However, *Ditz* and *Margosches*[9] found that the reaction was not complete with acetic, tartaric and other organic

* Present Address: Defence Standards Laboratories, Department of Supply, Maribyrnong, Victoria, Australia.

acids. On the other hand, acetic acid has a dissociation constant of $8 \cdot 10^{-5}$ and *Kolthoff*[10] considered that acids having a dissociation constant greater than $1 \cdot 10^{-6}$ may be determined iodometrically. The Kolthoff method of titration differed from the Friedrich method in that the former added excess thiosulphate solution to the iodate-iodide-acid solution and titrated with an iodine solution, whereas the latter added potassium iodide to the acetic acid and titrated the liberated iodine with a thiosulphate solution.

In order to compare the alkalimetric and iodometric procedures, acetic and hydrochloric acids were standardized, first by the Jerie[11] method of titration, then by the Friedrich[4] procedure. The only change in the latter procedure was made in order to ensure complete removal of carbon dioxide by boiling for 30 seconds (with the cooling cone of *Kainz*[12] in the neck of the flask) instead of for 7 seconds. Conditions were kept as closely as possible to those of an acetyl determination by adding the volume of approximately 0.01 *N* acid solution to 25 ml of distilled water.

The results, given in Table I, indicated that both procedures were satisfactory for hydrochloric acid, but that the iodometric titration of acetic acid gave results that were about 4 per cent lower than those for the alkalimetric titration. It is perhaps significant that *Friedrich* and *Sternberg*[4] added a correction factor of 4 per cent to their analytical figures in order to account for losses of acetic acid throughout their apparatus. The results for the Kolthoff method[10] were closer to those for the alkalimetric method but still lacked precision.

Table I. Iodometric and Alkalimetric Determinations of Acetic and Hydrochloric Acids

Titration	Acid	Normality ($\times 10^5$)	Average Normality
Alkalimetric	HCl	1035 1032	1033
Iodometric	HCl	1030 1034 1030	1031
Alkalimetric	CH_3COOH	956 956	956
Iodometric (Friedrich)	CH_3COOH	914 932 918 892	914
Iodometric (Kolthoff)	CH_3COOH	947 951 934	943

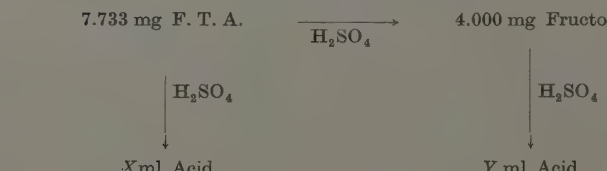
Calculation of Acetyl Values for Carbohydrates

A further consideration of the reasons that prompted *Friedrich* and *Sternberg*[4] to choose the iodometric titration of acetic acid led to the conclusion that they had not appreciated the relationship of the blank value of the parent carbohydrate to the acetyl result for the acetylated carbohydrate. They found that acetyl results for glucose penta-acetate were about 10 per cent high after an alkalimetric titration but satisfactory after an iodometric titration; however, the blank values obtained for glucose after an alkalimetric titration corresponded to only 2 per cent acetyl. As the high value obtained for glucose penta-acetate would presumably arise from the decomposition of its de-acetylated product — glucose — these two sets of results appeared to be anomalous.

Blank values and analyses of carbohydrates (see Table II) did not confirm *Friedrich*'s results but rather proved that alkalimetric titrations may be used for the analysis of carbohydrates, provided that the correct blank value is used for the parent substance in the calculation of acetyl for the acetylated carbohydrate; since the molecular weight of the acetyl group is large, a simple subtraction of the blank value gives an increasingly erroneous result as the number of groups in a molecule increases. It is obvious from the following representation of the reaction of fructose tetra-acetate with sulphuric acid that the acetyl value for the part of the titre (Y ml) originating from the fructose should be calculated on the weight of fructose, which is only about half that of the fructose tetra-acetate.

Table II. Acetyl Results for Fructose and Fructose Tetra-acetate

Reagent	Substance	Found (%)	Calc. (%)	Diff. (%)
1 *N* Sodium hydroxide-methyl alcohol	F. T. A.	51.7	49.4	+ 2.3
		52.2	49.4	+ 2.8
		53.0	49.4	+ 3.6
	Fructose	5.8	0.0	+ 5.8
		6.2	0.0	+ 6.2
Wenzel's Sulphuric acid	F. T. A.	58.0	49.4	+ 8.6
		57.4	49.4	+ 8.0
	Fructose	16.8	0.0	+ 16.8
		16.4	0.0	+ 16.4



Accordingly, for the correct calculation of percentage acetyl in such cases, the titre arising from the decomposition of the parent substance must be computed and subtracted from the titre of the analysis. This is exemplified in Table III using the results from Table II. The weights and titres shown for the acetate are the experimental figures, as are the blank values for fructose; the weights and titres shown for fructose were calculated from these figures.

This calculation is, of course, equally applicable to other intractable substances and has been used, for example, for chromones in this laboratory.

Table III. Correct Calculation of Results for Fructose Tetra-acetate

Reagent	Substance	Weight (mg)	NaOH (ml)	Found (%)	Calc. (%)	Diff. (%)
1 *N* Sodium hydroxide-methyl alcohol	F. T. A.	4.452	5.35	48.6	49.4	— 0.8
	Fructose	2.302	0.32	6.0		
			5.03			
	F. T. A.	5.310	6.44	49.1	49.4	— 0.3
	Fructose	2.747	0.38	6.0		
			6.06			
	F. T. A.	7.194	8.86	49.8	49.4	+ 0.4
	Fructose	3.721	0.42	6.0		
			8.44			
Wenzel's sulphuric acid	F. T. A.	4.252	5.73	49.4	49.4	0.0
	Fructose	2.199	0.85	16.6		
			4.88			
	F. T. A.	6.836	9.12	48.75	49.4	— 0.65
	Fructose	3.536	1.37	16.6		
			7.75			

Direct Acetyl Values for Carbohydrates

Fructose and fructose tetra-acetate were chosen as the best substances for the investigation of a possible direct method for carbohydrates because fructose was less stable than other sugars tested (see Table IV).

Blank determinations, using acids of varying p_H, gave results in agreement with those of *Mathews* and *Jackson*[13] who found that fructose was most stable at p_H 3, but the possibility of acid hydrolysis appeared to be excluded by very low results for the tetra-acetate after hydrolysis at p_H 4. However, *Wiesenberger*[14] has shown that hydrolysis with Wenzel's sulphuric acid may be used successfully for some carbohydrates if one passes the distillate through a trap of boiling chromic acid solution. This method was limited because many carbohydrates were insoluble in acid.

Table IV. "Acetyl" Results for Carbohydrates with Wenzel's Sulphuric Acid

Substance	Weight (mg)	NaOH (ml)	"Acetyl" (%)
Fructose	4.206	1.64	16.8
	4.688	1.78	16.4
Glucose	4.102	1.11	11.5
	5.320	1.46	11.8
Galactose	6.454	1.38	11.3
	6.384	1.11	11.2
Mannose	6.612	1.69	11.3
	5.980	1.66	10.8
Arabinose	7.302	0.45	2.7
	6.464	0.36	2.4
Xylose	6.332	0.34	2.3
	6.072	0.28	2.0
Starch	5.714	0.15	1.1
Sucrose	6.518	2.19	14.5

The literature[15,16] indicated that the special unit of *Wiesenberger* might also be useful after a dilute alkaline hydrolysis, as 1,2-enediol formation of the carbohydrate occurs in dilute alkali giving formic acid as the main volatile acid decomposition product. Rather tedious experiments, involving titration of the total volatile acid after hydrolysis with 0.01 *N* sodium hydroxide, evaporation of the alkaline solution to small bulk, and determination of the formic acid by the lead tetra-acetate method of *Perlin*[17], substantiated this supposition. Nevertheless, this approach was not extended because previous experience with the distillation unit of *Schöniger*, *Lieb* and *El Din Ibrahim*[2] convinced us that it would be preferable to develop a method suited to this or a similar unit.

The Method of Schöniger, Lieb and El Din Ibrahim

Experience with the distillation procedure of *Schöniger*, *Lieb* and *El Din Ibrahim*[2] substantiated the authors' claim that it is an improvement on the Wiesenberger[1] procedure because it is simpler and faster and the analyst is free during the distillation of the acetic acid.

We were also attracted by the possibility that the distillation conditions would enable more analyses to be made with 1 *N* methyl alcoholic sodium hydroxide solution by eliminating the troublesome frothing often accompanying the removal of the methyl alcohol. This was indeed so, but analyses of phenacetin and acetanilide gave some surprising results in that they corresponded to only about 50 per cent of the theoretical values. An investigation into these apparently anomalous results has led to

the conclusion that the earlier procedures gave correct values only because of fortuitous circumstances: although the acetyl groups were not hydrolysed quantitatively by the alcoholic alkali, hydrolysis of the remaining acetylated substance occurred during the subsequent slow distillation from a concentrated acid solution. Present indications are that this type of result is confined to acetyl groups which are attached to nitrogen atoms.

Table V. Results for Acetyl Determination after Hydrolysis with Alcoholic Alkali

Expt. No.	Reagent	Substance	Reaction Time (min)	Found (%)	Calc. (%)	Diff. (%)
1	1 *N* NaOH in 50% CH_3OH	Acetanilide	30	14.3	31.8	— 17.5
		Acetanilide	30	12.5	31.8	— 19.3
		Phenacetin	30	14.3	24.1	— 9.8
		Phenacetin	30	11.0*	24.1	— 13.1
2	1 *N* NaOH in 50% CH_3OH	Acetic Acid	—	100.4	100.0	+ 0.4
			30	100.2	100.0	+ 0.2
3	1 *N* NaOH in 50% CH_3OH	AR 10489	30	21.0	20.9	+ 0.1
		AR 10475	30	12.7	12.7	0.0
4	1 *N* NaOH in 50% CH_3OH	Acetanilide	15	8.2	31.8	— 23.6
		Acetanilide	60	16.4	31.8	— 15.4
5	2 *N* NaOH in 33% CH_3OH	Acetanilide	30	26.1	31.8	— 5.5
6	4 *N* NaOH in 33% CH_3OH	Acetanilide	30	31.6	31.8	— 0.2
		Acetanilide	30	31.3	31.8	— 0.5
		Acetanilide	15	29.9	31.8	— 2.9
7	5 *N* NaOH in 33% CH_3OH	Acetanilide	30	31.9	31.8	+ 0.1
		Fructose Tetra-acetate	30	50.0	49.4	+ 0.6
		Fructose Tetra-acetate	30	50.2	49.4	+ 0.8
		Fructose Tetra-acetate	30	50.3	49.4	+ 0.9
		Glucose Penta-acetate	30	55.6	55.1	+ 0.5
		Glucose Penta-acetate	30	55.4	55.1	+ 0.3
		Glucose Penta-acetate	30	55.6	55.1	+ 0.5
		Sucrose Octa-acetate	30	50.6	50.7	— 0.1
		Sucrose Octa-acetate	30	50.8	50.7	+ 0.1

* 20 ml distillate collected instead of 10 ml when removing methyl alcohol.

Table V gives some results of experiments carried out during the investigation. Number 2 indicates that acetic acid was distilled quantitatively under conditions similar to those for an analysis. The accurate results for some O-acetyl compounds (number 3) suggested that the low values for phenacetin and acetanilide were connected with the more resistant nature of the *N*-acetyl bond. This was established by varying

the reaction time and the strength of the alkaline solution (numbers 4, 5 and 6) when it was found that 30 minutes reaction with approximately 4 *N* alcoholic sodium hydroxide was necessary for complete hydrolysis of acetanilide.

The results for determinations of acetylated carbohydrates with 5 *N* methyl alcoholic sodium hydroxide solution were most interesting. As expected, the fructose derivative gave results that were slightly higher than the other sugars, but the results as a whole were not unduly high, and, in the case of glucose and sucrose, within acceptable limits with or without a calculation for the blank values. Assuming that fructose is the most likely of the carbohydrates to give rise to volatile acid products upon reaction with alkali, it would seem that these conditions give suitable accuracy for the analyses of carbohydrates generally. Nevertheless, further work, at present incomplete, gives promise that a procedure incorporating reduction of the carbonyl and aldehyde groups of the carbohydrates with potassium borohydride will furnish a more exact acetyl determination for these substances.

The apparatus that was used for these experiments was larger than that of *Schöniger*, *Lieb* and *El Din Ibrahim*, and more distillate (150 ml in 12 minutes) was required for quantitative removal of the acetic acid. The blank value for the 5 *N* sodium hydroxide in methyl alcohol (33 per cent) was of the order of 0.45 ml of 0.01 *N* sodium hydroxide solution when titrating in the Jerie manner. A further difference was in the acidification step when 2 ml of Wenzel's sulphuric acid was added instead of 1 ml.

Acknowledgement

The author wishes to thank Professor *Alexander Robertson*, F. R. S., for his encouragement during this work. Grateful acknowledgement is also made to Mr. *D. G. Newman* for his skilled technical assistance.

Summary

Experience with the *Schöniger*, *Lieb* and *El Din Ibrahim* apparatus for acetyl and C-methyl determinations has confirmed the authors' claims that it gives a simple, rapid and quantitative distillation of acetic acid. It is shown that the 1 *N* methyl alcoholic sodium hydroxide reagent is not as effective as has been thought hitherto and that 5 *N* sodium hydroxide in methyl alcohol (33 per cent) is a more effective and versatile reagent for acetyl determinations.

Contrary to earlier reports in connection with the analysis of acetylated carbohydrates, the alkalimetric titration of acetic acid was found to be superior to the iodometric titration; and it is shown that accurate acetyl values are obtainable for carbohydrates if one includes in the calculation the correct blank value for the de-acetylated substance.

Zusammenfassung

Erfahrungen mit dem von *Schöniger*, *Lieb* und *El Din Ibrahim* beschriebenen Apparat für Acetyl- und C-Methyl-Bestimmungen bestätigten die von den Autoren angegebene einfache, rasche und quantitative Destillation der Essigsäure. Es wird gezeigt, daß 1-n methylalkoholische Natronlauge nicht so wirksam ist, wie bisher angenommen wurde, sondern daß 5-n Natronlauge in Methylalkohol (33%) ein für Acetylbestimmungen besser geeignetes Reagens ist.

Im Gegensatz zu früheren Berichten über die Analyse acetylierter Kohlehydrate erwies sich die alkalimetrische Titration der jodometrischen überlegen. Bei Berücksichtigung des Blindwertes für die nichtacetylierte Substanz erhält man auch für Kohlehydrate richtige Acetylwerte.

Résumé

L'auteur a expérimenté l'appareil de *Schöniger*, *Lieb* et *El Din Ibrahim* pour la détermination des groupements acétylés et C-méthylés; il a confirmé qu'il permettait d'obtenir une distillation simple, rapide et quantitative de l'acide acétique. Il a montré que la solution méthanolique normale de soude n'est pas aussi efficace qu'on l'avait pensé jusqu'à ce jour et que la solution méthanolique 5 *N* (33%) est plus efficace et plus universelle pour les déterminations des groupements acétylés.

Contrairement à des comptes-rendus antérieurs relatifs à l'analyse d'hydrates de carbone acétylés, il a constaté que le titrage alcalimétrique était supérieur au titrage iodométrique; il a montré également que pour obtenir des résultats exacts de détermination des groupements acétylés dans les hydrates de carbone il faut tenir compte dans le calcul d'une valeur correcte de l'essai à blanc effectué sur la substance désacétylée.

References

[1] *E. Wiesenberger*, Mikrochem. **33**, 51 (1947).

[2] *W. Schöniger*, *H. Lieb* and *M. G. El Din Ibrahim*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 96.

[3] *A. Friedrich* and *S. Rapoport*, Biochem. Z. **251**, 432 (1932).

[4] *A. Friedrich* and *H. Sternberg*, Biochem. Z. **286**, 20 (1936).

[5] *M. Suzuki*, J. Biochem. (Japan) **27**, 367 (1938).

[6] *J. B. Niederl* and *V. Niederl*, Organic Quantitative Microanalysis, 2nd Ed. New York: Wiley. 1942. p. 257.

[7] *Al Steyermark*, Quantitative Organic Microanalysis. New York: The Blakiston Company. 1951. p. 244.

[8] *A. Elek* and *R. A. Harte*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. 8, 267 (1936).

[9] *H. Ditz* and *B. M. Margosches*, Z. angew. Chem. **14**, 1082 (1901).

[10] *I. M. Kolthoff*, Pharm. Weekbl. **56**, 572 (1919).

[11] *H. Jerie*, Mikrochem. **40**, 189 (1952/53).

[12] *G. Kainz*, Mikrochem. **35**, 89 (1950).

[13] *J. A. Mathews* and *R. F. Jackson*, Bur. Standards J. Research **11**, 619 (1933).

[14] *E. Wiesenberger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 127.

[15] *J. V. Nef*, Ann. Chem. **403**, 204 (1914).

[16] *W. L. Evans* et al., J. Amer. Chem. Soc. **47**, 3085 (1925).

[17] *A. S. Perlin*, Analyt. Chemistry **26**, 1053 (1954).

Radiochemistry Department, Australian National University, Canberra

Micro-Potentiometric Determination of Periodate by Arsenite-Iodine Titration

By

A. F. Reid

(Received September 3, 1957)

Periodate oxidations find wide application to the estimation of α-glycol and similar groups. A recent survey including methods of periodate estimation has been given by *Dyer*[2]. Periodate solutions in the $M/100$ concentration range can readily be standardized by the method of *Fleury* and *Lange*[2,4], or modifications of it[7], in which periodate in sodium bicarbonate solution is reduced to iodate with excess arsenite, potassium iodide being added to catalyse the reaction. The excess arsenite is titrated with standard iodine solution, starch being used as an indicator. *Burmaster*[1] has used the method to determine amounts of periodate down to 2.5 micromoles, in a study of the oxidation of α-glycerophosphate. Alternatively, potassium iodide may be added to the buffered periodate and the liberated iodine titrated with arsenite. This method gives accurate results in the $M/100$ region *(Hartman*[5]*)* and has been used by *Long* and *Maguire*[9] for the estimation of fractions of a ml of 0.01 M periodate. *Dyer*[2], however, does not recommend this method for general application because of the oxidising properties of iodine in bicarbonate solution, and because the slow release of iodine at low periodate concentrations might lead to loss of iodine from the aqueous solutions. This slow reaction precludes the use of the method in kinetic studies of short duration, and also the potentiometric titration of periodate with potassium iodide. By following the iodine-arsenite titration potentiometrically the *Fleury-Lange* procedure can be extended to the estimation of 0.5 micromoles of periodate with 1% precision, and 0.05 micromoles within 3%, as indicated in Table I. Since it is the difference in the amounts of periodate in a sample and a control which is used to estimate the amount of oxidation occurring in the sample,

it is the precision of the periodate determinations under replicate conditions which will fix the accuracy of this estimation, and systematic errors should cancel.

Table I. Periodate Determinations

Concentrations*		KIO_4 μmoles		% Differences	
KIO_4 stock μmoles/ml	I_2 μequiv./ml	calc.	obs.	from calc.	between duplicates
10	0.66	5.00	5.00	0.0	
			5.00	0.0	0.0
10	0.14	1.96	1.96	0.0	
			1.975	+ 0.8	0.8
10	0.14	0.985	0.975	— 1.0	
			0.970	— 1.5	0.5
**	0.66	1.20	1.20	0.0	
			1.185	— 1.3	1.3
1	0.62	3.03	2.985	— 1.5	
			2.975	— 1.8	0.3
1	0.63	3.03***	2.99	— 1.3	
			2.99	— 1.3	0.0
1	0.63	1.04	0.995	— 4.5	
			0.995	— 4.5	0.0
1	0.12	0.502	0.485	— 3.5	
			0.479	— 4.5	1.2
1	0.12	0.197	0.191	— 3.0	
			0.187	— 5.0	2.1
0.17	0.67	0.170	0.169	— 0.6	
			0.165	— 3.0	2.4
0.17	0.02	0.033	0.031	— 6	
			0.030	— 9	3.3
0.1	0.02	0.0096	0.0112	+ 17	
			0.0105	+ 9	7

* Approximate values only.

** 0.5 ml taken from a solution containing 5 ml of 0.01 *M* KIO_4, 10 ml of $NaHCO_3$, 5 ml of 0.025 *N* arsenite and 1 ml of 20% KI.

*** Double the amount of $NaHCO_3$ and KI used for these samples as compared with the previous pair.

Below one micromole it was not possible to avoid systematic errors apparently mainly due to loss of periodate. Higher losses occurred when aliquots of periodate were taken from diluted solutions rather than from *M*/100 stock solution, and use of ordinary distilled water increased this loss. Since the oxidation potential of the periodate-iodate couple in acid or alkaline media is considerably higher than that of the arsenate-arsenite couple[8], it can be calculated that the amount of periodate which has not reacted in the presence of excess arsenite should

be negligible at the concentrations used in the present work. It appears that the low values for the periodate determinations are not due to incomplete reaction since a number of the duplicates were left in the dark for periods of up to forty minutes before titration with iodine. The high precision of the arsenite-iodine titrations together with the above considerations make it highly probable that the low values obtained are due to systematic loss. While all periodate solutions were kept in dark bottles and stored in the dark, transfers and dilutions were made, with minimum delay, in ordinary light, avoiding direct sunlight[6].

Titration of arsenite with iodine at various appropriate dilutions was found to give iodine titres within 0.4% of those required (4 ml) down to 0.0001 *N*, provided that the titrant solutions contained 1% potassium iodide at the equivalence point. The presence of up to 20 micromoles of potassium iodate did not affect the titre required. Since it was desired to determine periodate in an *in vitro* biological system titrations were made in the presence of a biological diluent[3] containing small amounts of inorganic salts, glucose, gelatine, chloramphenicol and phenol red. Approximately 0.1 ml of 0.00013 *N* iodine solution was consumed by 1 ml of the diluent, but otherwise the end point remained unaltered.

Table II. Arsenite-Iodine Titrations in Sodium Bicarbonate Solution

Iodine		Arsenite		ml I_2 for 1.000 ml of arsenite		Potential change at equivalence
Dilution factor	Normality	Dilution factor	Normality	Expect	Observe	mv/0.05 ml
1	0.01673	1	0.0278		16.62	
25	0.000670	5	0.00556	8.28	8.26* 8.25*	60 (10.5 ml)
25	0.000670	10	0.00278	4.14	4.13 4.12	75 (6.5 ml)
125	0.000134	50	0.000556	4.14	4.15 4.16 4.16**	35 (6.5 ml)
750	0.000022					20 (2 ml)

* 5 ml added by calibrated pipette.
** In the presence of 20 μmole of iodate.

Experimental

A conventional potentiometric titration arrangement was used, with a bright platinum electrode and a salt bridge, connecting to a mercury-mercurous chloride reference electrode, dipping into the stirred solution

contained in a 20-ml beaker. The 5-ml burette used was graduated in 0.01 ml divisions. All pipettes were treated with a silicone water repellant to give complete drainage. 0.1-ml to 0.5-ml pipettes thus treated could be used to give successive deliveries within 0.0005 ml, and 1-ml to 10-ml pipettes to within 0.1%.

Sodium arsenite in bicarbonate buffer was used as primary standard, and 0.01 *N* iodine solution and 0.01 *M* potassium periodate in 0.9% sodium chloride solution were standardized against it. When the latter solution was stored in the dark, its concentration did not change within 0.2% over periods of a week, in accordance with the observations of *Head* and *Hughes*[6]. The solutions listed were diluted with 0.2 *M* sodium bicarbonate, 1% potassium iodide, and 0.9% sodium chloride solutions respectively. For the results given in Table II, all solutions were made up with conductivity water.

Aliquots of periodate were pipetted into 1 or 2 ml of 1 *M* bicarbonate solution in the titration vessel, followed by appropriate amounts of arsenite and 20% potassium iodide solutions in that order. The concentrations of bicarbonate and iodide at the equivalence point were kept at least 0.2 *M* and 1% respectively. Where the amount of iodine solution required for excess arsenite was more than 5 ml, an appropriate amount was added by pipette. The dilute iodine solutions used were standardized within a few hours of use, and stored in the dark. The concentration of 0.0001 *N* iodine solutions did not change by more than 0.5% in this time, the precaution being taken of refilling the burette between determinations with solution freshly poured from a large volume (300–400 ml) kept in a tightly stoppered bottle.

It was found essential to have the platinum electrode thoroughly clean. Before each titration it was washed, and then dipped at red heat into fresh aqua regia, being finally washed in distilled water.

Summary

The *Fleury-Lange* method for the estimation of periodate can be extended to samples containing less than 0.05 micromoles by potentiometric titration of the excess arsenite with dilute iodine solution. Iodine solutions down to 0.0001 *N* can be titrated with 0.4% accuracy.

Zusammenfassung

Die Methode von *Fleury* und *Lange* zur Bestimmung von Perjodat kann auf Proben, die weniger als 0,05 Mikromol enthalten, durch potentiometrische Titration des überschüssigen Arsenits mit einer verd. Jodlösung erweitert werden. Bis 0,0001-n Jodlösungen lassen sich mit 0,4% Genauigkeit titrieren.

Résumé

La méthode de *Fleury* et *Lange* pour l'estimation du periodate peut être étendue aux échantillons contenant moins de 0,05 micromoles par le titrage potentiométrique de l'excès d'arsénite avec une solution d'iode diluée. Des solutions d'iode jusqu'à 0,0001 *N* peuvent être titrées avec une précision de 0,4%.

Literature

[1] *C. F. Burmaster*, J. Biol. Chem. **164**, 233 (1946).
[2] *J. D. Dyer*, in "Methods of Biochemical Assay" Ed. *Glick*, 3rd Vol. New York: Interscience. 1956. p. 111.
[3] *S. Fazekas de St. Groth* and *D. O. White*, J. Hygiene, in press.
[4] *P. F. Fleury* and *J. Lange*, J. pharm. chim. **17**, 196 (1933).
[5] *L. Hartman*, J. Chem. Soc. London **1954**, 4024.
[6] *F. S. H. Head* and *G. Hughes*, J. Chem. Soc. London **1952**, 2046.
[7] *G. Hughes* and *T. P. Nevell*, Trans. Faraday Soc. **44**, 941 (1948).
[8] *W. M. Latimer*, Oxidation Potentials. New York: Prentice-Hall. 1938.
[9] *C. Long* and *M. F. Maguire*, Biochem. J. **54**, 612 (1953).

Société d'Etudes Chimiques pour l'Industrie et l'Agriculture, 98 bis, Boulevard Héloïse — Argenteuil (Seine-et-Oise)

Dosage volumétrique du potassium après précipitation à l'état de tétraphénylborure

Par

N. Mével et B. Lacruche

(Reçu le 29 juillet 1957)

Introduction

Les travaux de *G. Wittig* et *P. Raff*[1] ont permis à ces auteurs de proposer un dosage nouveau du potassium, basé sur la très faible solubilité dans l'eau du tétraphénylborure $K[(C_6H_5)_4B]$. Son produit de solubilité est en effet de $3 \cdot 10^{-8}$ dans l'eau à 20°. Le précipité se forme si l'on ajoute à la solution contenant l'ion K^+ une quantité suffisante de tétraphénylborure de sodium, ce dernier étant au contraire très soluble. La précipitation est quantitative et le précipité peut être séché sans décomposition. *P. Raff* et *W. Brotz*[2] ont amélioré le mode opératoire initial, le rendant valable, en particulier, en présence d'ions alcalinoterreux. Enfin *W. Rüdorff* et *H. Zannier*[3], puis *H. Flaschka*[4] continuèrent à préciser les conditions optima de précipitation.

Des recherches ont été effectuées pour mettre au point un dosage volumétrique, en utilisant le fait que l'ion tétraphénylbore donne un sel de potassium insoluble dans l'eau mais soluble dans l'acétone, et un sel d'argent insoluble dans ces deux milieux. On peut donc titrer l'excès d'ion tétraphénylbore restant en solution après précipitation, ou encore doser la quantité qui est liée au potassium dans le précipité. *W. Rüdorff* et *H. Zannier*[5] dosent l'excès de précipitant par la méthode de *Volhard*. Malheureusement, ce procédé, comme tous ceux qui s'adressent au filtrat, c'est-à-dire à l'excès de tétraphénylborure, exige que l'échantillon soit exempt de tout anion précipitant avec Ag^+. Cette exigence, qui exclut notamment Cl^-, réduit singulièrement les possibilités d'application de la méthode. Par la suite, *W. Rüdorff* et *H. Zannier*[6] ont proposé un mode opératoire qui leur permet de titrer l'ion tétraphénylbore du précipité.

Mais leur procédé, qui s'apparente à un *Volhard*, est d'application très délicate (difficulté d'observation du virage en milieu non acide). *H. Flaschka* et *H. Abdine*[7], continuant à chercher un dosage volumétrique simple, proposent un dosage indirect de l'ion tétraphénylbore du précipité. *R. Montequi*[8] a amélioré ce mode opératoire.

Résultats de nos observations

1° Opportunité du dosage volumétrique. De nombreux expérimentateurs ont remarqué que le dosage gravimétrique conduisait assez souvent à des résultats aberrants, toujours par excès. Nous n'avons pas, au cours de notre étude, obtenu de résultats franchement mauvais, mais très souvent la méthode gravimétrique donnait des valeurs excédentaires de 1 à 2%. Nous pensons, avec *K. Sporek* et *A. F. Williams*[9] que le précipité est alors souillé de produits de décomposition du réactif précipitant, lesquels sont partiellement insolubles. Ces auteurs proposent d'opérer, pour éviter un tel ennui, à une température aussi voisine que possible de 0°, ce qui assure au réactif le maximum de stabilité. Toutefois, la précipitation à 70° est nécessaire pour que les ions alcalino-terreux ne causent aucune gêne, si bien que le choix de 0° oblige l'analyste à les complexer, ce qui impose une sujétion supplémentaire.

Au contraire du dosage gravimétrique, le dosage volumétrique, tel que nous le préconisons, est insensible aux coprécipitations qui ont pu intervenir, les produits de décomposition du réactif étant retenus sur filtre quand nous redissolvons le tétraphénylborure de potassium, ou ne donnant pas de précipité avec l'ion Ag^+ s'ils sont solubles dans l'acétone.

2° Principe du dosage volumétrique. Nous avons pu, après dissolution du précipité (sur filtre) par l'acétone, doser directement et sans précautions spéciales l'ion tétraphénylbore selon la méthode de *Volhard*.

Pour cela, on précipite, dans le milieu acétonique concentré, l'ion tétraphénylbore par un excès de solution titrée de nitrate d'argent. On dilue ensuite, ajoute la quantité suffisante d'acide nitrique et dose l'excès d'argent de la façon la plus classique, avec une liqueur titrée de thiocyanate en présence d'un peu d'alun ferrique. Le titrage doit être conduit rapidement. A cette seule condition, le virage est d'une netteté parfaite et 20 mg de potassium sont dosés à $\pm$ 0,5%.

3° Choix des conditions de précipitation — Ions gênants. Nous avons utilisé le mode opératoire tel qu'il ressort des travaux précédemment cités et qui préconise: p_H 5 à 6 — température de précipitation: 70° — addition d'un peu de chlorure d'aluminium — refroidissement spontané.

Nous avons vérifié que dans ces conditions les ions suivants ne gênent pas: n'importe quel anion, Na^+ ou Li^+ à n'importe quelle concentration, Al^{+++}, Fe^{++}, Fe^{+++}, Co^{++}, Ni^{++}, Cu^{++}, Mn^{++}, Ca^{++}, Mg^{++} aux concen-

trations moyennes. Par exemple, pour 20 à 30 mg de potassium, on peut tolérer sans crainte jusqu'à 200 mg de calcium ou de magnésium ou encore 100 mg de fer ou d'aluminium.

Par contre, les ions suivants donnent aussi des précipités: NH_4^+, Ag^+, Pb^{++}, Cs^+, Rb^+, Hg^+, Tl^+. Nous n'avons retenu que le cas de NH_4^+, les autres éléments étant, ou bien généralement absents, ou bien faciles à éliminer. Nous avons vérifié que l'addition de formaldéhyde rendait possible le dosage ultérieur du potassium seul, *mais un très gros excès de formaldéhyde est indispensable*. En conséquence, des quantités quelconques d'ion ammonium ne peuvent être acceptées dans l'échantillon.

Les résultats sont encore valables, ainsi que nous l'avons contrôlé, avec 20 mg d'ions NH_4^+, à condition d'ajouter à l'échantillon 150 ml d'une solution de formaldéhyde à 30%, puis de ramener le p_H à 8, par addition de liqueur 0,1 *M* d'hydroxyde de sodium (ne pas négliger de doser au préalable le potassium toujours présent dans une solution d'hydroxyde de sodium).

Pour des teneurs supérieures en ions NH_4^+, il faudrait mettre trop de formaldéhyde et la précipitation du tétraphénylborure de potassium serait freinée. Il est donc nécessaire de chasser au préalable *la majeure partie* des ions ammonium, par simple ébullition après avoir éventuellement ajouté une quantité suffisante d'hydroxyde de sodium pour rendre le p_H alcalin.

4° Appréciation de la quantité nécessaire de réactif précipitant. Tous les auteurs concluent qu'il faut utiliser une quantité de réactif précipitant supérieure à celle qui serait stoechiométriquement nécessaire. Or, l'appréciation visuelle directe est absolument impossible.

Nous avons utilisé l'insolubilité du tétraphénylborure d'ammonium pour apprécier de façon indirecte l'addition suffisante de réactif. Celui-ci est versé par fractions. Après chaque addition, on agite, prélève une goutte de solution au bout d'un agitateur en verre et la porte au contact d'une goutte de solution de chlorure d'ammonium préalablement déposée sur une plaque à touches noire. On cesse d'ajouter du réactif lorsqu'on voit apparaître, au contact des deux gouttes, une tache blanche. Cette tache est due à la précipitation de $NH_4[(C_6H_5)_4B]$, qui ne devient possible que lorsqu'il y a des ions tétraphénylbore en excès.

5° Récupération du réactif. Le produit est coûteux et sa récupération mériterait d'être envisagée. Nous proposons un procédé simple qui doit permettre une récupération facile dans chaque laboratoire. Le principe en est le suivant:

— dans les solutions résiduaires, le tétraphénylborure soluble est précipité sous forme de sel d'ammonium.
— le tétraphénylborure d'argent est transformé en sel d'ammonium par traitement avec ammoniaque et chlorure d'ammonium.

— le tétraphénylborure d'ammonium (forme finale unique après récupération) est transformé en sel de Na par traitement à l'hydroxyde de sodium. Il est réutilisable immédiatement pour de nouvelles précipitations.

Description de la méthode proposée

Principe. A la solution à analyser, neutre ou à peine acide, et amenée à la température de 70°, ajouter une quantité suffisante de solution de tétraphénylborure de sodium. Après filtration, dissoudre sur filtre le précipité de tétraphénylborure de potassium par de l'acétone. Ajouter un excès de solution titrée de nitrate d'argent, puis de l'eau et de l'acide nitrique jusqu'à franche acidité ainsi que de l'alun ferrique (indicateur) et titrer au thiocyanate selon la méthode classique de *Volhard*.

Réactifs:

1° Solution $AlCl_3$ 0,1 *M*.

2° Solution $Na[(C_6H_5)_4B]$ à 3% environ dans l'eau distillée, additionnée de 4 gouttes de la solution[1] de $AlCl_3$ pour 100 ml et filtrée.

3° Solution NaOH 0,1 *M*. On aura eu soin de déterminer la teneur en potassium de cette liqueur sodique. Cette teneur n'est jamais nulle et il peut être indispensable d'en tenir compte si des quantités importantes doivent être utilisées.

4° Solution de CH_3COOH à 5%.

5° Solution NH_4Cl à 10%.

6° Solution $AgNO_3$ 0,1 *N* ou 0,05 *N*.

7° Solution NH_4SCN 0,1 *N* ou 0,05 *N*.

8° Acétone (qualité ordinaire).

9° Solution de HNO_3 $d = 1{,}38$, diluée d'un égal volume d'eau.

10° Solution d'alun de fer et d'ammonium, à 10%.

11° Papier indicateur de p_H.

Enfin, *en cas de présence de sels ammoniacaux ou d'ammoniaque,*

12° Solution de formaldéhyde à 30%.

Appareillage. Verrerie normale de laboratoire, plus une plaque à touches noire. On pourra simplement peindre avec une peinture noire mate une plaque à touches en porcelaine.

Mode opératoire. L'échantillon, d'un volume de 50 à 150 ml, contenant au moins 1 mg et au plus 50 mg de potassium, est amené au p_H 5 à 6 par addition de solution sodique[3] ou acétique[4]. Il suffit d'effectuer le contrôle final au papier indicateur. Par chauffage, on amène l'échantillon neutralisé à la température de 70° environ. Après addition de 3 gouttes de la solution de chlorure d'aluminium[1], on y ajoute une quantité suffisante de solution précipitante[2]. Cette quantité suffisante s'apprécie ainsi:

— Le réactif précipitant est versé par fractions de 10 ml. Après chaque addition, on agite, prélève une goutte de solution au bout d'un agitateur en verre et la porte au contact d'une goutte de solution de chlorure d'ammonium[5] préalablement déposée dans une alvéole de la plaque à touches noire. On considérera que l'on a versé suffisamment de précipitant quand on observera, au contact des deux gouttes, la formation d'un nuage blanc de $NH_4[(C_6H_5)_4B]$.

On laisse alors refroidir spontanément l'ensemble. Ce refroidissement dans l'atmosphère du laboratoire depuis 70° jusqu'à l'ambiante, peut être accéléré, vers la fin, sous un courant d'eau. On filtre sur creuset de verre à plaque filtrante en verre fritté (porosité n° 4) à l'aide d'une trompe à vide, puis lave à l'eau froide. Il suffit de procéder à 3 lavages rapides, sur le filtre, avec 20 ml chaque fois et en utilisant la dépression de la trompe. *Il est inutile de laver*, comme il est parfois recommandé, avec une solution saturée de tétraphénylborure de potassium.

Le précipité essoré est ensuite dissous par 30 ml d'acétone[8] dans le creuset filtrant lui-même. La solution acétonique est recueillie dans une nouvelle fiole à vide ainsi que les 15 à 20 ml d'acétone nécessaires pour le lavage. C'est dans cette fiole à vide que l'on effectue le titrage.

On y verse 20 ml de solution $AgNO_3$ 0,1 *N*[6]. Après agitation, on étend à 100 ml environ avec de l'eau distillée. On ajoute alors de l'acide nitrique[9] goutte à goutte jusqu'à franche acidité (p_H 1 au papier indicateur) et quelques gouttes de solution d'alun ferrique[10]. On titre l'excès de nitrate d'argent par NH_4SCN 0,1 *N*[7] jusqu'à apparition de la coloration rouge du thiocyanate ferrique.

Il est indispensable de titrer assez rapidement. A cette condition, le virage est extrêmement net et se termine à une goutte près.

Expression des résultats: Soit *n* ml de NH_4SCN 0,1 *N* utilisés.
$(20 - n)\ 3{,}91$ = nombre de mg de potassium dans l'échantillon.

Précision: $\pm$ 0,5%.

Cas ou l'échantillon contient des ions NH_4^+. On peut admettre un maximum de 20 mg de NH_4^+. On ajoutera à l'échantillon autant de fois 7,5 ml de solution de formaldéhyde[12] qu'il y a de mg de NH_4^+ (avec un maximum de 150 ml) puis on neutralisera l'acidité libre formée par addition d'une quantité suffisante de liqueur sodique[3] en présence de bleu de bromothymol jusqu'au p_H 8. Puis on continuera selon le mode opératoire indiqué.

Le fait d'avoir une liqueur de départ au p_H 8 au lieu du p_H 5 ou 6 entraîne simplement la formation d'un précipité un peu moins facile à filtrer. Cependant, il est indispensable, après addition de formaldéhyde, d'effectuer la précipitation en milieu légèrement alcalin. C'est ce qu'avait déjà constaté *H. W. Berkhout*[10].

Dans le cas où se trouvent présents à la fois des ions ammonium et alcalino-terreux, il est préférable, compte tenu de cette obligation de respecter un p_H alcalin, d'ajouter à l'échantillon, avant le formaldéhyde, une quantité suffisante d'acide éthylène-diamine-tétraacétique.

Récupération du réactif

Après un dosage, nous le trouvons sous deux formes:

1° *dans le filtrat*, sous forme de sel de sodium en excès. Nous y ajoutons un excès de chlorure d'ammonium en solution, pour précipiter le tétraphénylborure d'ammonium que nous séparons par filtration;

2° *dans la liqueur acétonique*, où nous avons effectué le titrage, sous forme de tétraphénylborure d'argent insoluble. Ce précipité, souillé de thiocyanate d'argent, est filtré, puis traité par un mélange de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque qui le transforme en tétraphénylborure d'ammonium débarrassé du thiocyanate. La réaction est plus rapide à chaud, d'où l'intérêt, pour ne pas perdre tout l'ammoniac, d'utiliser une petite bombe, en acier inoxydable par exemple, qui permet le travail à la fois à chaud et sous pression.

La transformation en tétraphénylborure d'ammonium atteint difficilement le coeur des grains, ce qui n'a finalement aucune répercussion sur le rendement global de récupération.

Le traitement final du tétraphénylborure d'ammonium, forme unique à laquelle nous aboutissons, consiste en une mise en suspension dans l'eau suivie d'une addition de la quantité calculée d'hydroxyde de sodium (plus un léger excès). Par chauffage à ébullition, en agitant, on chasse totalement l'ammoniac.

La solution claire, neutralisée par l'acide acétique (à p_H 6) est prête pour l'emploi comme nouveau réactif précipitant, après titrage et dilution convenable.

Le résidu est recyclé, c'est-à-dire ajouté à un nouveau précipité de sels d'argent et traité par l'ammoniaque et le chlorure d'ammonium, sous pression.

Résumé

Le dosage gravimétrique du potassium à l'état de tétraphénylborure est souvent entaché d'erreurs par excès dues à la présence de produits de décomposition du réactif, d'où l'intérêt d'un dosage volumétrique dans le processus duquel ces produits n'interviennent pas.

Les auteurs précipitent le potassium à l'état de tétraphénylborure selon les méthodes classiques. Ils indiquent un moyen pratique de déterminer la quantité nécessaire de réactif.

Après dissolution du précipité dans l'acétone, ils titrent directement l'ion tétraphénylbore qu'il contenait, en milieu nitrique, selon la méthode de *Volhard*.

Ils indiquent enfin une méthode de récupération du réactif.

Zusammenfassung

Die gravimetrische Bestimmung des Kaliums als Tetraphenylborat ist häufig durch Fehler beeinträchtigt, die von Zersetzungsprodukten des Reagens herrühren, woraus sich das Interesse an einer volumetrischen Methode ergab, bei der diese Produkte nicht stören.

Das Kalium wird als Tetraphenylborat in üblicher Weise gefällt und die hierfür nötige Menge Reagens bestimmt. Nach Auflösung des Niederschlages in Aceton wird die darin enthaltene Menge Tetraphenylboration in salpetersaurem Milieu nach *Volhard* titriert.

Ein Verfahren zur Rückgewinnung des Reagens wird angegeben.

Summary

The gravimetric determination of potassium with tetraphenyl boron often gives high results due to the presence of decomposition products of the reagent. Therefore there is interest in a volumetric method in which these products do not participate. The authors precipitate the potassium by means of tetraphenyl boron according to the classic procedures. They give a practical method for determining the required amount of reagent.

The precipitate is dissolved in acetone and the tetraphenyl boron ion in the solution is titrated directly, in the presence of nitric acid, by the *Volhard* method. A method of recovering the reagent is included.

Bibliographie

[1] *G. Wittig* et *P. Raff*, Ann. Chem. **563**, 118 (1949); **573**, 195 (1950).
[2] *P. Raff* et *W. Brotz*, Z. analyt. Chem. **133**, 4 (1951).
[3] *W. Rüdorff* et *H. Zannier*, Z. analyt. Chem. **137**, 1 (1952).
[4] *H. Flaschka*, Z. analyt. Chem. **136**, 99 (1952).
[5] *W. Rüdorff* et *H. Zannier*, Z. analyt. Chem. **140**, 1 (1953).
[6] *W. Rüdorff* et *H. Zannier*, Angew. Chem. **66**, 638 (1954).
[7] *H. Flaschka* et *H. Abdine*, Z. analyt. Chem. **144**, 415 (1955).
[8] *R. Montequi*, *A. Doadrio* et *C. Serrano*, XV. Congrès de Chimie pure et appliquée. Lisbonne **1956**.
[9] *K. Sporek* et *A. F. Williams*, Analyst **80**, 347 (1955).
[10] *H. W. Berkhout*, Chem. Weekbl. **48**, 909 (1952).

Istituto di Chimica Agraria dell'Università di Bologna

Über die Verwendung der Goldbromwasserstoffsäure zum mikrochemischen Nachweis von Alkaloiden und organischen Basen

Von

Giovanni Sandri

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 20. August 1957)

Die Suche nach analytischen Methoden zum Nachweis organischer Substanzen mit basischem Charakter und analoger chemischer Konstitution ist eine Aufgabe, die wegen der steigenden Verwendung dieser Substanzen einem immer größeren Interesse begegnet. Besonderer Beachtung erfreuen sich die mikrochemischen Methoden, da sie den Nachweis geringster Mengen dieser Substanzen mit größter Geschwindigkeit, Empfindlichkeit und Genauigkeit gestatten.

Trotz der großen Zahl von Reagenzien, die seit langem zum Nachweis von Alkaloiden und organischen Basen verwendet werden, haben wir es für lohnend gehalten, die Verwendungsmöglichkeit einer komplexen Säure, der Goldbromwasserstoffsäure, die in der chemischen Literatur in diesem Zusammenhang nur selten erwähnt wird, zu untersuchen.

Seit langem ist dagegen die Goldchlorwasserstoffsäure[1] als Reagens für den Nachweis von Alkaloiden und organischen Basen verwendet worden. Diese bilden mit dem Reagens Salze mehr oder minder ausgeprägter Unlöslichkeit, mit scharfem und charakteristischem Schmelzpunkt, die oft sehr gut kristallisieren. Der Gebrauch dieses Reagens ist aber nicht frei von Nachteilen. Vor allem ist die Empfindlichkeit der Reaktionen sehr gering, das Reagens muß für gewöhnlich in 10%iger, manchmal auch in noch konzentrierterer Lösung angewendet werden; außerdem sind die Reaktionsprodukte mit vielen organischen Basen und Alkaloiden ölige Flüssigkeiten, die nur sehr schwer zum Kristallisieren zu bringen sind.

Es schien uns daher der Mühe wert zu untersuchen, ob die Goldbromwasserstoffsäure durch größere Empfindlichkeit der Reaktion bzw. geringere Löslichkeit ihrer Verbindungen mit organischen Basen Vorteile bietet, wie dies auch wegen ihres höheren Molekulargewichtes zu erwarten ist.

Auf die Möglichkeit des Gebrauches der Goldbromwasserstoffsäure als Reagens zum qualitativen Nachweis der Alkaloide hat schon *F. Selmi*[2] im Jahre 1875 hingewiesen. Das Reagens ist aber in der Folge nur selten verwendet worden[3].

Gewöhnlich bilden einfache und komplexe Metallbromide mit Alkaloiden und organischen Basen Verbindungen, die weniger löslich sind als die der entsprechenden Chloride. Wir wollten daher feststellen, ob die Löslichkeit der Bromaurate wesentlich niedriger ist als die der Chloraurate, wobei man auch vermuten durfte, gut und charakteristisch kristallisierte Verbindungen zu erhalten.

Um das Reagens herzustellen, haben wir eine bekannte Menge reinstes Gold in einer Mischung von Bromwasserstoffsäure (50%ig) und konz. Salpetersäure im Verhältnis 10 : 1 gelöst. Hierauf wurde wiederholt auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft, wobei die Salzmasse jedesmal mit überschüssiger konz. Bromwasserstoffsäure aufgenommen wurde. Es wurden große, rotbraune, sich verflüssigende Kristalle erhalten, die auf einer porösen Porzellanplatte abfiltriert wurden.

Eine Reihe von Vorproben ergab, daß eine Konzentration von 2% des Reagens für unsere Versuche genügt.

Bei der Untersuchung des Verhaltens der gebräuchlichsten Alkaloide haben wir stets Parallelversuche mit Goldchlorwasserstoffsäure ausgeführt, um festzustellen, welches der beiden Reagenzien die größere Empfindlichkeit besitzt.

So z. B. konnte mit Lösungen von Strychnin, Brucin und Chinin festgestellt werden, daß die Empfindlichkeit der Reaktion mit Goldbromwasserstoffsäure mindestens fünf- bis zehnmal größer ist als mit der entsprechenden Chlorverbindung in 10%iger Lösung.

In der folgenden Untersuchungsreihe haben wir das Verhalten der Goldbromwasserstoffsäure gegenüber zahlreichen organischen Basen untersucht, mit dem Ziele, schwerlösliche Verbindungen mit wohldefiniertem und charakteristischem Habitus aufzufinden. Besonders interessierte uns die Verwendung dieser Reaktionen zum mikrochemischen Nachweis, wenn die Reaktion die Möglichkeit gibt, Verbindungen analoger Zusammensetzung zu unterscheiden. (Bei diesen Versuchen wurde die von *F. Pavelka*[4] angegebene Technik angewendet.)

Wir fanden, daß Lösungen von Pyridin und Piperidin in Bromwasserstoffsäure mit Goldbromwasserstoffsäure gut kristallisierte und vor allem gut unterscheidbare Verbindungen geben. Auch aus ver-

Abb. 1—8

dünntesten Pyridinlösungen bilden sich sehr rasch kleine, dendritische Kristalle von rotgelber Farbe (Abb. 1), während sich aus Piperidinlösungen sehr langsam gut geformte, prismatische Kristalle von granatroter Farbe abscheiden (Abb. 2).

Die Analyse ergab für die beiden Komplexe die in Tabelle 1 angegebenen Formeln.

Der Habitus der beiden Kristallfällungen ist so verschieden, daß die Unterscheidung der beiden Basen auf keine Schwierigkeiten stößt.

Unter den Versuchen mit anderen Basen möchten wir besonders die mit Morpholin hervorheben. Aus der bromwasserstoffsauren Lösung der Base erhält man mit Goldbromwasserstoffsäure lange, nadelförmige, prismatische Kristalle (Abb. 3), deren Formel durch Analyse bestätigt wurde (s. Tabelle 1).

Tabelle 1

Bromaurat	Formel	% Au		% N	
		ber.	gef.	ber.	gef.
Pyridin	$HAuBr_4 \cdot C_5H_5N$	33,03	32,84	*	*
Piperidin	$HAuBr_4 \cdot C_5H_{11}N \cdot H_2O$	31,75	31,66	2,25	2,31
Morpholin	$HAuBr_4 \cdot C_4H_9ON \cdot H_2O$	31,71	31,53	2,25	2,31
Chinolin	$HAuBr_4 \cdot C_9H_7N \cdot H_2O$	29,65	29,66	2,10	2,07
Chinaldin	$HAuBr_4 \cdot C_{10}H_9N \cdot H_2O$	29,04	28,99	2,06	2,12
Coffein	$HAuBr_4 \cdot C_8H_{10}N_4O_2$	27,70	27,57	7,86	7,34
Theobromin	$HAuBr_4 \cdot C_7H_8N_4O_2$	28,25	28,43	8,02	8,23
Theophyllin	$HAuBr_4 \cdot C_7H_8N_4O_2$	28,25	28,23	8,02	8,33

* Pyridingehalt der Verbindung: ber. 13,45%, gef. 13,23%.

Im Vergleich mit den betreffenden Chlorverbindungen zeigen die Bromaurate eine ganz besonders geringe Löslichkeit. Während man mit der Goldchlorwasserstoffsäure 2 mg Pyridin/ml nachweisen kann, ist die Reaktion mit der Goldbromwasserstoffsäure schon bei einer Konzentration von 150 μg/ml positiv. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist also mehr als zehnmal so groß.

Analoge Resultate wurden mit Chinolin und mit 2-Methyl-Chinolin erhalten. Aus den verd. Lösungen dieser beiden Basen erhält man die entsprechenden komplexen Salze in Form nadelförmiger Kristalle von orangeroter Farbe (Chinolinverbindung, Abb. 4), während das Chinaldin Blättchen derselben Farbe gibt (Abb. 5). Die Formel der beiden Verbindungen wurde durch die Analyse bestätigt (s. Tabelle 1).

Gleicherweise interessant sind die Ergebnisse mit Purinbasen. Wir haben die Reaktionen des Coffeins, des Theobromins und des Theophyllins untersucht und haben mit dem Reagens in bromwasserstoffsaurer Lösung sehr schwer lösliche Komplexsalze von sehr deutlich verschiedenem Kristallhabitus erhalten.

Die Coffeinverbindung besteht aus charakteristischen dreieckigen Kristallen von granatroter Farbe (Abb. 6), die Theobrominverbindung kristallisiert in kleinen Kristalldrusen derselben Farbe (Abb. 7), während das Theophyllin dünne Nadeln bildet (Abb. 8). Die Zusammensetzung dieser Verbindungen wurde durch Analyse bestätigt (s. Tabelle 1).

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen sind deswegen bemerkenswert, weil es für die genannten Purinbasen nur eine sehr begrenzte Zahl von Reaktionen gibt, die ihre Unterscheidung zulassen, besonders bei Anwendung von Mikromengen.

Diese Bromaurate sollten wegen ihres so sehr verschiedenen Habitus und ihrer geringen Löslichkeit für die praktische Anwendung auf den Gebieten der Pflanzenchemie, der Nahrungsmittelchemie und für toxikologische Untersuchungen in Betracht gezogen werden.

Zusammenfassung

Es wird vorgeschlagen, die Goldbromwasserstoffsäure für den mikrochemischen Nachweis von Alkaloiden und organischen Basen zu verwenden und es werden die mit Pyridinbasen und Chinolinbasen erhaltenen Produkte beschrieben. Besonderes Interesse verdienen die mit Coffein, Theobromin und Theophyllin erhaltenen Kristallfällungen, da sie eine Unterscheidung der genannten Basen gestatten.

Summary

The use of bromauric acid is proposed for the microchemical identification of alkaloids and organic bases and the products obtained from pyridine and quinoline bases are described. Special interest attaches to the crystalline precipitates given by coffeine, theobromine and theophylline since they permit a differentiation of these bases.

Résumé

Il est recommandé d'employer l'acide auribromhydrique pour l'identification microchimique des alcaloïdes et des bases organiques; l'auteur décrit en outre le comportement des produits obtenus en présence des bases pyridiniques et quinoléiniques. Les précipitations cristallines que l'on obtient avec la caféine, la théobromine et la théophylline méritent un intérêt particulier car elles constituent une différenciation de ces bases.

Literatur

[1] *F. Chemnitius*, Chem.-Ztg. **51**, 611 (1927); *F. Weigand*, Z. angew. Chem. **19**, 139 (1906).

[2] *F. Selmi*, Gazz. chim. **5**, 256 (1875).

[3] *G. Klein* und *E. Herndlhofer*, Österr. bot. Z. **76**, 222 (1927).

[4] *F. Pavelka*, Microanalisi, Bd. I, Inorganica qualitativa. Firenze: Cya. 1954.

Istituto di Chimica Agraria dell'Università di Bologna

Die Bromthalliumsäure als neues Reagens zum Nachweis organischer Basen

Von

Giovanni Sandri

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 20. August 1957)

Die Tendenz der Salze des einwertigen und dreiwertigen Thalliums mit organischen Basen Komplexe zu bilden, ist noch nicht genügend erforscht. Die Zahl dieser Komplexe ist nicht sehr bedeutend, wie man aus der chemischen Literatur entnehmen kann, besonders im Vergleich zur Zahl der bekannten Komplexe anderer dreiwertiger Metalle. Dies ist zumindest zu einem großen Teil der Tatsache zuzuschreiben, daß viele Thalliumkomplexe sehr wenig löslich sind, anderseits ist die Stabilität der Thallium(III)-salze, z. B. die des Jodids oder des Rhodanids, nicht sehr hoch.

Bei der vorliegenden Untersuchung haben wir uns auf die Thallium-(III)-salze beschränkt und uns zum Ziele gesetzt zu untersuchen, ob Thallium(III)-salze, besonders in komplexer Form, zum Nachweis organischer Substanzen mit basischem Charakter verwendet werden könnten, wie dies bei anderen dreiwertigen Elementen der Fall ist. Unter den Thallium(III)-salzen mit genügender Beständigkeit hielten wir das Thallium(III)-bromid in bromwasserstoffsaurer Lösung für besonders geeignet. In diesem Reagens liegt sicher Bromthalliumsäure[1] vor. Zu dessen Herstellung haben wir eine bekannte Menge Thalliummetall in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Entfernung der nitrosen Dämpfe eingedampft und mit einem kleinen Überschuß von Bromwasserstoffsäure gefällt. Das Thallium(I)-bromid wurde abgenutscht und wiederholt mit einer verd. Lösung von Bromwasserstoffsäure gewaschen. Hierauf wurde das Salz in Wasser suspendiert und zu dieser Suspension tropfenweise Brom bis zur vollständigen Lösung hinzugefügt. Durch vorsichtiges

Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der Bromüberschuß verjagt und die Lösung bis zur gewünschten Konzentration eingedampft.

Für unsere Untersuchungen haben wir gewöhnlich 2%ige oder 5%ige, seltener 10%ige Lösungen angewendet.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung war, festzustellen, ob die Bromthalliumsäure mit organischen Basen entweder besonders unlösliche Verbindungen, oder aber Verbindungen von besonders ausgeprägtem Kristall-Habitus bildet, so daß die erhaltenen Reaktionsprodukte zum mikrochemischen Nachweis der betreffenden organischen Basen dienen können. Die erzielten Resultate verdienen ein gewisses Interesse.

Der erste Teil unserer Untersuchungen, bei denen wir die von *F. Pavelka*[2] angegebene Technik verwendeten, bezog sich auf Pyridinbasen; und dies aus praktischen, insbesondere toxikologischen Gründen, um dem Problem ihres Nachweises und ihrer Unterscheidung näherzukommen.

Fügt man zu verdünnten, auch bromwasserstoffsauren Lösungen eine 2%ige Lösung von Bromthalliumsäure, so erhält man breite, lamellenförmige Kristalle (Abb. 1), denen auf Grund der Analyse die in Tabelle 1 angegebene Formel zuzuschreiben ist:

$$HTlBr_4 \cdot C_6H_5N.$$

Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist bedeutend. Es gelang, eine Abscheidung von Kristallen aus Lösungen zu erhalten, die 1 mg Pyridin/ml enthielten.

Tabelle 1

Bromthallat	Formel	% Tl		% N		% Br	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
Pyridin	$HTlBr_4 \cdot C_5H_5N$	33,84	33,62	*	*	—	—
α-Picolin.....	$HTlBr_4 \cdot C_6H_7N \cdot H_2O$	32,15	32,16	**	**	50,26	50,35
Chinolin	$HTlBr_4 \cdot C_9H_7N \cdot H_2O$	29,62	29,34	2,20	2,25	—	—
Hexamethylen-tetramin	$HTlBr_4 \cdot C_6H_{12}N_4$	30,74	30,59	8,42	8,56	48,07	48,26
Cholin	$[Br \cdot N(CH_3)_3 \cdot C_2H_4OH]TlBr_3$	32,54	32,36	2,23	2,31	—	—
Betain.....	$HTlBr_4 \cdot C_5H_{11}NO_2 \cdot 2\,H_2O$	30,00	29,89	2,06	2,11	46,93	46,81
Coffein	$HTlBr_4 \cdot C_8H_{10}N_4O_2 \cdot H_2O$	27,72	27,69	7,60	7,75	43,37	43,45
Theobromin ...	$HTlBr_4 \cdot C_7H_8N_4O_2$	28,99	28,79	7,95	8,02	—	—
Theophyllin ...	$HTlBr_4 \cdot C_7H_8N_4O_2$	28,99	29,05	7,95	7,80	—	—
Nicotinsäure-amid	$HTlBr_4 \cdot C_6H_6N_2O$	31,59	31,44	4,33	4,20	49,40	49,28

* Pyridingehalt: ber. 13,08%, gef. 13,29% (Methode von *Lang*).
** Picolingehalt: ber. 14,26%, gef. 14,51%.

Aus Lösungen von x-Picolinbromhydrat haben wir mit der gleichen Technik ein kristallines Produkt (Abb. 2) erhalten, das einen vollständig verschiedenen Habitus aufweist. Diesem Produkt ist die in Tabelle 1 angeführte Formel zuzuschreiben.

Aus Lösungen von Chinolinbromhydrat wurde die entsprechende Verbindung in Form langer prismatischer Kristalle erhalten, die sich ohne weiteres von den Kristallen der Pyridinverbindung unterscheiden lassen (Abb. 3). Die Formel (s. Tabelle 1) wurde durch Analyse bestätigt.

Auch mit Hexamethylentetramin haben wir gute Resultate erhalten. Aus der bromwasserstoffsauren Lösung wurden gefiederte Aggregate erhalten, wie sie Abb. 4 zeigt. Die Formel (s. Tabelle 1)

$$HTlBr_4 \cdot C_6H_{12}N_4$$

wurde durch Analyse bestätigt.

Unter den aliphatischen Basen, die besonderes Interesse verdienen, haben wir das Cholin gewählt, da es in der Natur sehr verbreitet ist. Aus seinen bromwasserstoffsauren Lösungen haben wir charakteristische, monokline Kristalle erhalten (Abb. 5). Die Formel (s. Tabelle 1) wurde durch Analyse bestätigt.

Aus Betainlösungen erhält man prismatische, mit Pyramiden kombinierte Kristalle (Abb. 6). Die Formel (s. Tabelle 1)

$$HTlBr_4 \cdot C_5H_{11}NO_2 \cdot 2\,H_2O$$

wurde durch Analyse bestätigt.

Auch mit Purinbasen haben wir besonders interessante Ergebnisse erzielt, insbesondere im Hinblick auf die Möglichkeit der mikrochemischen Identifizierung und Unterscheidung von gleichzeitig anwesenden Verbindungen dieser Körperklasse.

Die Fällung des Coffeins mit Bromthalliumsäure gibt lange monokline Prismen (Abb. 7), die des Theobromins erscheint in Drusen aus blättchenförmigen Kristallen (Abb. 8) und die des Theophyllins liefert Kristalle, die in typischer Weise linsenförmig gekrümmt sind (Abb. 9). Die Formeln (s. Tabelle 1) wurden durch Analyse bestätigt.

Diese einfache Methode der Unterscheidung dieser Verbindungen erscheint im Hinblick auf die Bedeutung und die große Verbreitung dieser Basen in der Natur für die praktische Anwendung geeignet.

Wir haben unsere Versuche mit dem genannten Reagens auch auf das Nikotinsäureamid, Vitamin PP, ausgedehnt. Aus seinen bromwasserstoffsauren Lösungen kristallisiert mit einer 5%igen Lösung des Reagens die betreffende Verbindung in Form länglicher hexagonaler Kristalle aus (Abb. 10). Die Formel (s. Tabelle 1) wurde durch Analyse bestätigt. Wenn auch die Empfindlichkeit dieser Reaktion nicht besonders groß ist, kann sie doch in vielen Fällen zum Nachweis dieser Substanz von praktischem Wert sein.

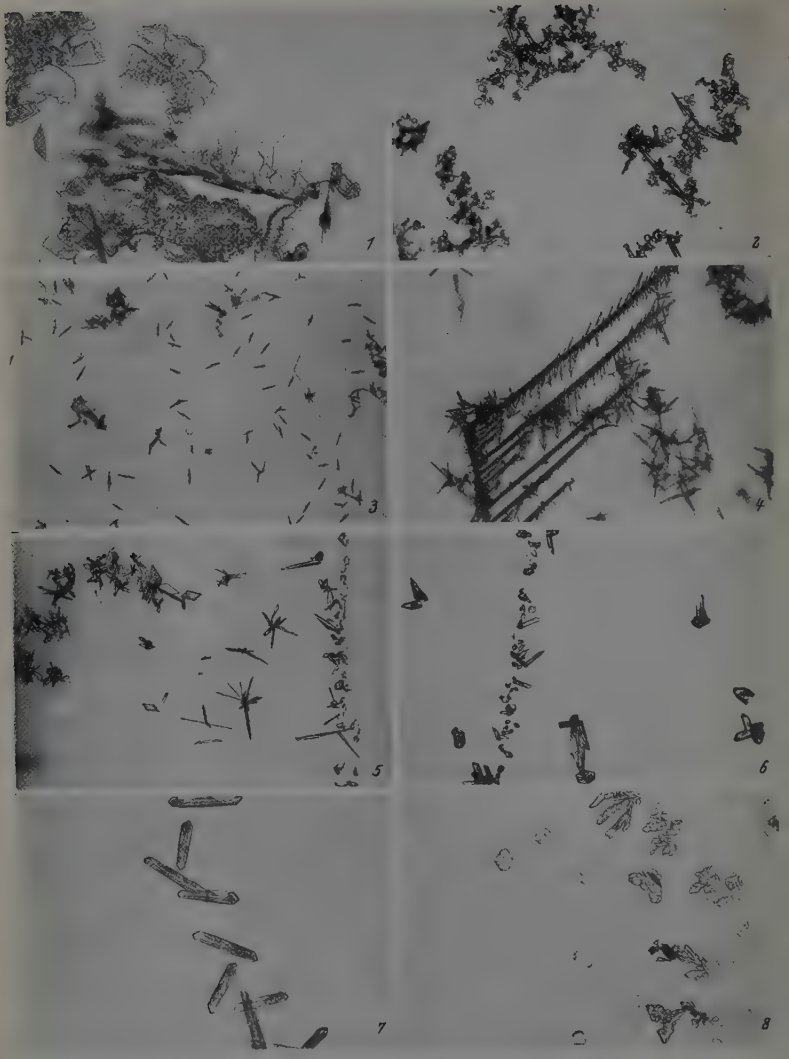


Abb. 1—8

Wir haben schließlich auch die Möglichkeit der Verwendung der Bromthalliumsäure als Fällungsreagens für die qualitative Unterscheidung der Alkaloide in Betracht gezogen. Da es aber eine wirklich übergroße Zahl von Reagenzien gibt, die zu diesem Zweck vorgeschlagen wurden, findet ein neues Reagens wohl wenig Interesse. Eine große Zahl systematischer qualitativer und quantitativer Versuche ergab, daß das Reagens viele Alkaloide fällt. Leider war es nicht möglich, viele dieser Verbindungen in kristallisiertem Zustand zu erhalten. Sie scheiden sich als flockige Niederschläge oder als ölige Tröpfchen ab, aber die Empfindlich-

Abb. 9 und 10

keit der Reaktion ist in vielen Fällen sehr groß. So z. B. geben Lösungen von Chininbromhydrat noch Trübungen, wenn sie 100 μg/ml enthalten. Die Reaktion mit Strychnin ist noch viel empfindlicher, das Spartein kann noch nachgewiesen werden, wenn 200 μg/ml anwesend sind, wobei ein mikrokristalliner, lamellenförmiger Niederschlag ausfällt.

Zusammenfassung

Es wird vorgeschlagen, die Bromthalliumsäure als qualitatives Reagens für Alkaloide und organische Basen zu verwenden. Einige Fällungen organischer Basen wie Betain, Cholin, Nikotinsäureamid usw., mit dem Bromthalliumsäurereagens werden beschrieben. Von besonderem Interesse ist die Möglichkeit, mit dem beschriebenen Reagens Purinbasen wie Coffein, Theobromin, Theophyllin zu unterscheiden.

Summary

The use of bromothallic acid as qualitative reagent for alkaloids and organic bases is proposed. Descriptions are given of several precipitates obtained with this reagent and organic bases such as betain, choline, nicotinic acid amide etc. The possibility of distinguishing purine bases, such as coffeine, theobromine, and theophylline by means of this reagent has special interest.

Résumé

Il est recommandé d'employer l'acide bromothallique comme réactif qualitatif des alcaloïdes et des bases organiques. Description de quelques précipitations de bases organiques telles que la bétaïne, la choline, l'amide nicotinique, etc. avec l'acide bromothallique. La possibilité de différencier avec ce réactif des purines telles que la caféine, la théobromine et la théophylline est particulièrement intéressante.

Literatur

[1] *A. Thomas*, C. r. acad. sci., Paris **130**, 1316 (1900); **131**, 1208 (1900); Ann. chim. phys. **11**, 232 (1907).

[2] *F. Pavelka*, Microanalisi I. Inorganica qualitativa. Firenze: Cya. 1954

Faculty of Science, Department of Chemistry, Israel Institute of Technology, Haifa (Israel)

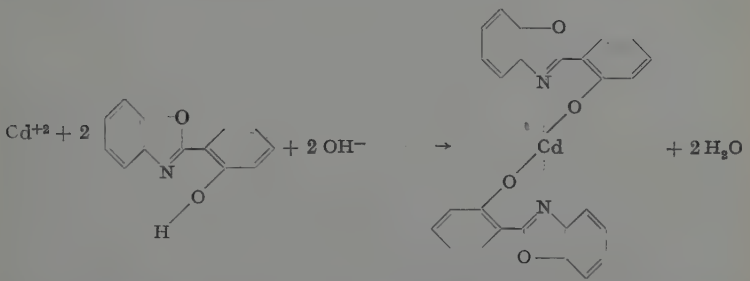
Micro-Gravimetric Determination of Cadmium with 2-(*o*-Hydroxyphenyl)-Benzoxazole*

By

Ch. Cimerman and **R. Pavlovec**

(Received November 5, 1957)

2-(*o*-hydroxyphenyl)-benzoxazole reacts with the cadmium cation in alkaline solution, forming a yellow precipitate, which corresponds, after drying, to the formula $Cd(C_{13}H_8O_2N)_2$.



J. L. Walter and *H. Freiser*[1] showed in 1952, that cadmium could be precipitated quantitatively with 2-(*o*-hydroxyphenyl)-benzoxazole, and evolved a macro-gravimetric method for the determination of cadmium with this reagent.

After a systematic study of all the factors affecting this determination, such as: 1. the amount of cadmium, 2. the volume of the sample, 3. the p_H of the solution containing the Cd^{2+} ions, 4. the concentration and the amount of the reagent, 5. the wash liquid used and its p_H, 6. the temperature and time required to dry the precipitate, we have elaborated an exact micro-gravimetric method for the determination of cadmium, applying Emich's[2] micro-technique and using a Pyrex glass filterstick.

* Dedicated to Prof. Dr. *Hans Lieb* on the occasion of his 70th birthday.

Experimental

Reagents and Standard Solutions

1. Cadmium sulphate solution (prepared by dissolving cadmium sulphate – $3\,CdSO_4 \cdot 8\,H_2O$ – in water, so that the solution obtained, contains 1–3 g Cd^{2+}/l). The exact titre of this solution may be determined by a macro-electroanalytic method[3] or by a micro-gravimetric method with 8-hydroxyquinoline[4].

2. 2-(*o*-hydroxyphenyl)-benzoxazole. A fresh solution of this reagent (0.5–1.0% in redistilled ethanol, 96%) should be prepared for each determination.

3. Redistilled ethanol, 96%.

4. Ammonium tartrate.

5. Ammonium hydroxide, conc.*

6. Sodium hydroxide solution 2 *N*, freshly prepared.

7. Wash solution, prepared by mixing 520 ml redistilled ethanol. 96%, and 60 ml ammonium hydroxide, conc., and making up to 1 litre with twice-distilled water.

8. Thymolphthalein-indicator, prepared, according to *Tomicek*[5], by dissolving 20 mg thymolphthalein in 50 ml of a mixture of ethanol-water (1 : 1). Its colour change occurs in the range of 9.3–10.5 p_H: 3–10 drops are used for 10 ml of solution.

9. Twice-distilled water was used throughout.

Procedure Recommended for the Micro-Gravimetric Determination of Cadmium

The solution containing Cd^{2+} (2–5 mg cadmium in 1–3 ml) is introduced into a previously dried and weighed Pyrex glass micro-beaker (dimensions of the beaker: height 55 mm, outer diameter 20 mm). Approx. 250 mg ammonium tartrate are added and dissolved by vigorous stirring; 4 drops of thymolphthaleinindicator, prepared as described above, are introduced from a dropping pipette and sufficient ammonium hydroxide, conc., added to turn the colour of the solution blue. A 25–50% excess of a 0.5–1.0% ethanol solution of 2-(*o*-hydroxyphenyl)-benzoxazole [i. e. 4.70–5.64 mg 2-(*o*-hydroxyphenyl)-benzoxazole per mg Cd^{2+}]** is now

* The ammonium hydroxide must be absolutely pure and must on no account leave a silica residue after evaporation. Reliance on the analysis of the reagent, as given on the label, is inadequate; the purity of the ammonium hydroxide must be tested experimentally, as its silica content depends on the quality of the glass in which it has been kept and the duration of its storage[7].

** The reagent must always be freshly weighed and dissolved (gentle heating is applied).

added dropwise, the sample being stirred. This causes a drop of the p_H and a white turbidity appears. Sufficient sodium hydroxide solution, 2 *N*, is added to turn the solution blue again. The volume is made up to 8 ml with twice-distilled water, the solution is heated to about 60° C and stirred, until the curdy precipitate coagulates (approx. 5 minutes). The sample is allowed to cool for 20 minutes; in the meantime most of the precipitate settles on the bottom of the beaker.

After cooling, the solution is filtered through a Pyrex glass filterstick (medium porosity), using weak suction*. The beaker, stirring rod, filterstick and precipitate are washed four times with 2–3-ml portions of wash solution (solution No. 7) as follows: twice with the addition of two drops of sodium hydroxide solution, 2 *N*, to each rinsing in order to raise the p_H to 10.5 and remove most of the excess of reagent and salts, and twice with the same wash solution, but without the addition of sodium hydroxide (i. e. at p_H of 9.5 approx.). After each washing and filtration the precipitate must be carefully scraped off the filterstick with the stirring rod and mixed well. The sides of the micro-beaker, the stirring rod and the filterstick must be absolutely clean after the washings.

The filterstick is detached from the suction system and the micro-beaker, containing the precipitate, together with the filterstick and the stirring rod are dried in a preheated *Benedetti-Pichler* drying block[6] at 140° C (temperature inside the drying block; for this the temperature of the drying block must be 160° C), using weak suction, for 15 minutes; after that period, the drying tube, containing the beaker, the filterstick and the stirring rod, is taken out of the drying block and cooled outside the block for 25 minutes, without interrupting the suction. After cooling, the beaker, together with the filterstick and the stirring rod, are removed from the tube; the beaker and the handle of the stirring rod are wiped, as usual, first with a damp flannel cloth and next with two sets of chamois leathers, left for 15 minutes on a nickel block near the microbalance, for 5 minutes on a nickel block inside the balance, and finally for 5 minutes on the pan of the balance. The beaker together with the filterstick and the stirring rod, is weighed in the twenty-fifth minute.

The weight of the precipitate, multiplied by the factor 0.2109_7, gives the amount of cadmium in the sample.

The time required for one determination is $2^1/_2$ hours approx. (including preparation of the beaker and the filterstick); two parallel determinations may be carried out in about four hours.

* The dimensions of the filterstick used were: overall diameter 10 mm; outside stem diameter 4 mm; overall height 60 mm. All filtersticks used were U. S. A. products, made by Corning Glass Works.

Table I shows some typical results obtained by the above method.

Table I. Micro-gravimetric determination of cadmium with 2-(*o*-hydroxyphenyl)-benzoxazole

Exp. No.	Excess of reagent %	Cd present mg	Cd found mg	Cd difference mg	Relative error %
1	50	1.003	0.998	— 0.005	— 0.5
2	100	1.003	1.008	+ 0.005	+ 0.5
3	10	2.222	2.213	— 0.009	— 0.4
4	25	2.222	2.231	+ 0.009	+ 0.4
5	50	2.222	2.215	— 0.007	— 0.3
6	75	2.222	2.235	+ 0.013	+ 0.6
7	10	3.011	2.995	— 0.016	— 0.5
8	20	3.011	3.023	+ 0.012	+ 0.4
9	50	3.011	3.020	+ 0.009	+ 0.3
10	75	3.011	3.029	+ 0.018	+ 0.6
11	10	3.834	3.830	— 0.004	— 0.1
12	75	3.834	3.841	+ 0.007	+ 0.2
13	10	5.014	5.024	+ 0.010	+ 0.2
14	25	5.014	5.004	— 0.010	— 0.2
15	50	5.014	5.024	+ 0.010	+ 0.2
16	75	5.014	5.044	+ 0.030	+ 0.6
17	10	5.899	5.911	+ 0.012	+ 0.2
18	25	5.899	5.898	— 0.001	—
19	50	5.899	5.930	+ 0.031	+ 0.5

Conclusion

As indicated by Table I, results are accurate (maximum relative error $\pm$ 0.6%).

Cleaning of the filterstick, stirring rod and beaker, after the determination, is effected by washing them alternately with HNO_3, conc., and C_2H_5OH few times and then 3 times with twice-distilled water, using approx. 5-ml portions each time. Drying and weighing of the apparatus is carried out as described above under the procedure recommended for the micro-gravimetric determination of cadmium.

Discussion

1. As seen from Table I, 1–6 mg cadmium may be determined with a maximum relative error of $\pm$ 0.6%. For 1 mg of cadmium a 50–100% excess of reagent is employed, for 2–5 mg an excess of 10–75% and for 6 mg an excess of 10–50% must be used. 2–5 mg cadmium and 25–50% excess of reagent are well within this range and are therefore recommended in the procedure.

2. Ammonium tartrate is added to the sample solution in order to change the precipitate to an easily filterable form.

3. *W. D. Nordling*[8] recommends:

(a) The use of ammonium citrate in place of ammonium tartrate. Under the experimental conditions described, a tendency towards slightly low results was observed when ammonium citrate was employed.

(b) The use of acetone for washing.

The results obtained with acetone in our experiments were not sufficiently exact.

4. Although the solubility of the cadmium complex increases considerably only in ethanol-water mixtures containing more than 50% ethanol. it is preferable to employ a solution containing 1% reagent for the determination of small amounts of cadmium (1–2 mg); for larger amounts (3–6 mg) the use of a 0.5% solution of reagent is advisable. It is also recommended that 3 ml wash solution should be used when a high excess of reagent (50–75%) is employed. Careful washing of the precipitate is essential for obtaining exact results.

5. As may be seen from the procedure described the cadmium complex is formed at a high p_H value (10.5–11.0). A series of experiments carried out in order to determine the loss of weight of the glass apparatus employed, showed that this may be neglected only at a p_H of 10.5; at a p_H above 10.5 a considerable loss of weight was observed. For these reasons the p_H value of 10.5 is recommended.

Preliminary Test

The excess of 2-(*o*-hydroxyphenyl)-benzoxazole solution recommended in the procedure developed was 25–50%. In order to determine the quantity of reagent to be added to a particular sample, the following rapid preliminary test may be carried out:

The neutral cadmium cation solution (1–3 ml, containing 2–5 mg of cadmium cation) is introduced into a Pyrex glass test tube (dimensions: length 120 mm, outer diameter 28 mm) from a micro-burette graduated to 0.01 ml; 0.5 g ammonium tartrate, 15 ml twice-distilled water, 1.5 ml sodium hydroxide solution, 2 *N*, and 2 ml acetone are added and mixed together. An acetone solution of 2-(*o*-hydroxyphenyl)-benzoxazole, 1%, freshly prepared, is added dropwise from a similar micro-burette. The test tube is shaken and centrifuged for 3 minutes. The precipitate formed settles on the bottom of the tube and the liquid above it is clarified. The reagent is again added dropwise to determine whether precipitation has been completed. The shaking and centrifuging are repeated until no turbidity is formed on the addition of the reagent. After 2–4 such experiments the amount of reagent, required for this particular sample, may be determined easily, after a empirical correction of + 0.1 ml

reagent solution, with maximum relative error $\pm$ 11%. The results of the experiments throughout were too low; the reaction probably does not proceed quantitatively under these experimental conditions. The empirical correction of + 0.1 ml reagent solution ensures reliable results.

In order to shorten the duration of the preliminary test, it is advisable to start with the addition of a few drops each time. When the reaction proceeds more slowly the mixture must be centrifuged after the addition of every drop.

Two parallel preliminary tests may be carried out in approx. 30 minutes.

Table II shows some characteristic results obtained by this preliminary test.

Table II. Preliminary test for the calculation of the quantity of the 2-(*o*-hydroxyphenyl)-benzoxazole, necessary for the micro-determination of cadmium

Exp. No.	mg Cd^{+2} present	2-(*o*-hydroxyphenyl)-benzoxazole			Relative error after correction of + 0,1 ml %
		theoretical ml	used ml	difference ml	
1	2.064	0.78	0.63	— 0.15	— 6
2	2.064	0.78	0.71	— 0.07	+ 4
3	2.949	1.11	1.03	— 0.08	+ 2
4	2.949	1.11	0.89	— 0.22	— 11
5	4.129	1.55	1.40	— 0.15	— 3
6	4.129	1.55	1.37	— 0.18	— 5
7	5.013	1.88	1.87	— 0.01	+ 5
8	5.013	1.88	1.67	— 0.21	— 6

Discussion

The maximum relative error of $\pm$ 11%. nevertheless, definitely permits the calculation of the quantity of 2-(*o*-hydroxyphenyl)-benzoxazole which must be added in the final micro-determination of cadmium. This quantity of reagent may be calculated with the aid of the following equation:

$$R = (U + 0.1)\, 10\, C$$

where:

R = mg of 2-(*o*-hydroxyphenyl)-benzoxazole. which must be added in the final determination of cadmium to the same quantity of cadmium as was used in the preliminary test;

U = ml of the 1% reagent solution used in the preliminary test;

0.1 = empirical correction;

10 = mg of reagent (1%) per ml;

C = 1.25–1.50, i. e. coefficient, related to 25–50% optimum excess range of reagent, given in the recommended procedure.

Notice

At the completion of this research, preliminary experiments have been made with the aim of establishing an amperometric method for the determination of low Cd^{2+} quantities by means of 2-(*o*-hydroxyphenyl)-benzoxazole. The initial results have been satisfactory. A systematic research is in progress and the results will be published on its completion.

Summary

The authors have developed an exact micro-gravimetric method for the determination of cadmium with 2-(*o*-hydroxyphenyl)-benzoxazole.

Zusammenfassung

Beschreibung einer exakten mikro-gravimetrischen Methode zur Bestimmung des Cadmiums mit 2-(o-Hydroxyphenyl)-benzoxazol.

Résumé

Les auteurs ont élaboré une micro-méthode gravimétrique exacte pour la détermination du cadmium au moyen de 2-(*o*-hydroxyphenyl)-benzoxazole.

References

[1] *J. L. Walter* and *H. Freiser*, Analyt. Chemistry **24**, 984 (1952).

[2] *F. Emich*, Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl. München: J. F. Bergmann. 1926. p. 84; *F. Hecht* und *J. Donau*, Anorganische Mikrogewichtsanalyse. Wien: J. Springer. 1940. p. 74.

[3] *F. P. Treadwell* and *W. T. Hall*, Analytical Chemistry, Vol. II, Seventh Printing. New York: Wiley. 1951. p. 70.

[4] *P. Wenger, Ch. Cimerman*, and *M. Wyszewianska*, Mikrochem. **18**, 182 (1935).

[5] *O. Tomicek*, Chemical Indicators. London: Butterworths. 1951. p. 52.

[6] *A. A. Benedetti-Pichler*, Mikrochem., Pregl-Festschrift 6 (1929); *F. Hecht* und *J. Donau*, loc. cit. p. 103.

[7] *H. Biltz* und *W. Biltz*, Ausführung quantitativer Analysen, 5. Aufl. Zürich: S. Hirzel. 1947. p. 29.

[8] *W. D. Nordling*, Chemist-Analyst **45**, 44 (1956).

Aus dem Chemischen Forschungslaboratorium der Firma Dr. Willmar Schwabe G. m. b. H., Karlsruhe/Baden

Die Alkalispaltung der Hydroxyphenyl-benzo-γ-pyron-Derivate als mikrochemische Arbeitsmethode

Von

Richard Neu

(Eingegangen am 21. Juli 1957)

Bekanntlich werden die Hydroxyphenyl-benzo-γ-pyrone durch eine Alkalischmelze in Phloroglucin oder Resorcin und Hydroxybenzolcarbonsäuren, deren Substitution dem Seitenphenyl entspricht, gespalten[1]. Durch Erhitzen mit Alkalilaugen erfolgt nach *Simonis* und *Lehmann*[2] eine Aufspaltung zu Ketonen. Beide Verfahren sind auch heute noch die Methoden der Wahl, um aus den Spaltprodukten auf die Konstitution der Flavone zu schließen. Obgleich eine Alkalischmelze mit der hohen Arbeitstemperatur von etwa 270° eine grobe Methode ist, zeigen die Spaltprodukte bei dieser Temperatur eine ausreichende Beständigkeit, um nach der Trennung in einen alkalilöslichen und einen alkaliunlöslichen Anteil identifiziert werden zu können. Soweit die Flavonderivate einigermaßen leicht zu isolieren und zu reinigen sind, besteht an und für sich kein Bedürfnis, die Alkalispaltung auf die Verwendung kleiner Mengen zu modifizieren. Unrationell wird eine Methode, die größere Mengen erfordert, wenn die Voraussetzungen der Isolierung und Reinigung einer Substanz nicht glatt und mengenmäßig befriedigend verläuft. Nicht nur das ist häufig der Fall, sondern außerdem wird eine Menge an Ausgangsmaterial notwendig, die nicht immer leicht zu beschaffen ist bzw. zur Verfügung steht. Die Anwendung rationeller Methoden sowohl in der präparativen als auch in der analytischen Chemie ist deshalb eine Forderung, die bei der Bearbeitung der heutigen Probleme zwangsläufig geworden ist. Auch bei der Gewohnheit, mit größeren Mengen zu arbeiten, können mit Befriedigung die Methoden zur Darstellung organischer Präparate im Mikromaßstab, wie sie vorbildlich *Lieb* und *Schöniger*[3] beschrieben haben, nachgearbeitet werden. Mit solchen Methoden lassen

sich dann in derselben Zeit mehr Vergleichspräparate herstellen und für manche Aufgabe ist ein solcher Weg oft der einzige, um schneller zum Ziel zu gelangen.

Mit der Identifizierung von Mikromengen organischer Verbindungen aus biologischem Material hat sich *Cheronis*[4] beschäftigt und zunächst ausgehend von Gemischen bekannter Substanzen ein systematisches Verfahren und seine Anwendung auf Pflanzenextrakte, wie Fruchtsäfte, zur Abtrennung der einzelnen Komponenten ausgearbeitet[5]. *Cheronis* hat ferner für in 1 mg oder weniger vorliegende Alkohole, Carbonyl- und Carboxylverbindungen die Darstellung von Derivaten und ihre Reinigung bis zum konstanten Fp. zur Feststellung der zugrunde liegenden Komponente ausgearbeitet[6]. Von demselben Autor wurden weitere Untersuchungen darüber angestellt, welche Mengen z. B. von Carbonylverbindungen für den Umsatz mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin, unter Berücksichtigung des an die Carbonylgruppe gebundenen organischen Restes[7], vorliegen müssen.

Für die präparative Auftrennung von sich nur geringfügig konstitutionell voneinander unterscheidenden Naturstoffen ist die Verteilungschromatographie zur Methode der Wahl geworden. Die Identifizierung der kleinen Mengen erschwert aber häufig die Lösung eines Problems. Die Verteilung von Substanzen im Papierchromatogramm (PCG) unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel zeigt ihre Reinheit an, Gruppenreagenzien als vervielfachter „spot test" erlauben ihre Einordnung, aber nur wenig spezifische Nachweismöglichkeiten sind auf dem PCG für eine sichere Kennzeichnung vorhanden. Die Elution der lokalisierten Substanzen und die Verlegung des „spot tests" außerhalb des PCG, wenn z. B. konz. Mineralsäuren erforderlich sind, geben dann weitere Möglichkeiten zur Identifizierung. Da die kleinen Mengen in der Größenordnung von Mikrogrammen liegen, müssen spezifische Reaktionen bekannt sein, wenn nicht auf dem präparativen Weg über das PCG eine mühsame Anreicherung bis zu Milligrammen erstrebt wird. Daß überhaupt Mikrogramme von Substanzen mit Sicherheit nachgewiesen und gleichzeitig damit spezifische Nachweise verbunden werden können, wäre ohne Hilfe der von *Feigl*[8] entwickelten „spot tests" gar nicht möglich.

Vor kurzem konnte gezeigt werden, daß Hydroxyderivate des Phenylbenzo-γ-pyrons sich mit Hilfe stabiler Diazoniumsalze nachweisen und daß sich die bei der Alkalispaltung auftretenden Spaltprodukte ebenfalls sowohl im PCG als auch im Tüpfeltest charakterisieren und erkennen lassen[9]. Damit wurde eine Frage offen, ob bei sinngemäßer Anwendung der Alkalispaltung auf Mikrogramme von Flavonen sich auch die Spaltprodukte, Phenol und Hydroxybenzoesäure, mit den von uns erstmalig in der Papierchromatographie als Reagenzien verwendeten stabilen Diazoniumsalzen identifizieren lassen.

Die Aufgabe war, davon abhängig festzustellen, ob die Alkalischmelze bei gleicher Temperatur und Zeitdauer erfolgen muß oder ob die eine oder die andere bzw. beide herabgesetzt werden können. Ferner war die anzuwendende Arbeitstechnik festzulegen. Von besonderer Wichtigkeit war aber die Feststellung, welches der stabilen Diazoniumsalze am besten als Reagens zum Nachweis der Spaltprodukte verwendbar ist. Die Menge an Hydroxyphenylbenzo-γ-pyron sollte so weit vermindert sein, daß auch bei der Papierchromatographie der Spaltprodukte noch deutlich sichtbare Flecken entstehen, wobei die zur Spaltung eingesetzte Menge an Flavon bereits vorher papierchromatographisch gewonnen wurde.

Der Nachweis der Spaltprodukte schien die wichtigste Voraussetzung zu sein und war gleichzeitig mit der Frage verbunden, bis zu welcher Menge der Tüpfeltest eine Identifizierung durch spezifische Farbreaktionen ermöglicht.

In einer früheren Arbeit wurde das Verhalten von Phenolen und aromatischen Hydroxysäuren gegenüber stabilen Diazoniumsalzen bereits beschrieben und festgestellt, daß 1 μg noch im Tüpfeltest erkannt werden kann[9]. Bei einer so niedrigen Menge sollte es dann ohne weiteres möglich sein, für die Spaltung mit 20 bis 40 μg Material auszukommen. Bei einer Papierchromatographie der Spaltprodukte war noch zu überprüfen, ob Abweichungen der Farbreaktion festzustellen sind.

Ferner war durch Ausmessung des Flächeninhaltes der Flecken eine weitere sichere Unterlage gegeben, ob die zur Alkalispaltung eingesetzte Menge ausreichend ist.

Diese Fragen konnten systematisch geklärt werden und haben grundsätzlich die Möglichkeit gezeigt, daß eine Menge von etwa 20 bis 40 μg 5- oder 3-Hydroxyphenyl-benzo-γ-pyron für eine Alkalispaltung zur Identifizierung der Spaltprodukte ausreichend ist.

Die Alkalispaltung von Flavonen und Flavonolen haben *Kulkarni* und *Merchant*[10] mit 60 mg, *Bate-Smith* und *Swain*[11] mit etwa 500 μg, *Lindstedt* und *Misiorny*[12] mit 500 bis 2000 μg und *Doporto*, *Gallagher*, *Gowan*, *Hughes*, *Philbin*, *Swain* und *Wheeler*[13] mit etwa 100 μg durchgeführt. Wir können zeigen, daß sich ohne Einbuße an analytischer Sicherheit und Eindeutigkeit die einzusetzende Quantität um $^3/_5$ bis $^4/_5$ der bisher bekannt gewordenen niedrigsten Menge herabsetzen läßt. Das für die Durchführung der Alkalischmelze durchgeprüfte Werkstoffmaterial waren Silber, Nickel und Glas. Dabei hat sich herausgestellt, daß Röhrchen aus Supremaxglas von Schott u. Gen., Mainz, den Anforderungen in jeder Beziehung entsprachen. Die Aufarbeitung unterscheidet sich nicht wesentlich von der größerer Mengen und ist im Versuchsteil beschrieben. In Versuchen wurde festgestellt, daß zum Ansäuern der Schmelze starke organische, aber praktisch in Diathyläther unlösliche Säuren, wie z. B. Weinsäure, gegenüber Salzsäure keine Vorteile bieten,

die dann ausschließlich verwendet wurde. *Kulkarni* und *Merchant*[10] haben bei ihren Arbeiten zum Ansäuern 4-n Schwefelsäure benutzt. Bei den geringen Mengen ist eine Aufteilung auf präparativem Weg in einen alkalilöslichen bzw. alkaliunlöslichen Anteil nur sehr schwierig, aber auch deswegen nicht erforderlich, weil die Papierchromatographie die Trennung sicherer und einfacher bewirkt. Die in Diäthyläther gelösten Spaltprodukte wurden in Butanol-Eisessig-Wasser (6 : 1 : 2), Äthanol : 2-n Ammoniak (9 : 1) und 20%iger wäßriger Kaliumchloridlösung und Eisessig : 2-n Salzsäure (7 : 3) chromatographiert und mit Nitrazol in 2-n Natriumacetat die Lage der Flecken festgelegt. Zweckmäßig ist stets ein Vergleich mit Testsubstanzen. Die PCG der Hydroxybenzoesäuren in den verschiedenen Lösungsmitteln wurde zu dem Zweck durchgeführt, um festzustellen, ob zwischen den einzelnen Säuren signifikantere Unterschiede in den R_f-Werten vorhanden sind, die als R_M-Werte errechnet, zusätzlich zu der Farbreaktion für die Konstitutionsbestimmung herangezogen werden können.

Bei der Alkalischmelze von Methoxyverbindungen wurde festgestellt, daß eine partielle Entmethylierung als Nebenreaktion abläuft, und die z. B. aus dem Seitenphenyl zu erwartende Methoxycarbonsäure zeigt nicht nur diese, sondern gleichzeitig auch die entmethylierte Hydroxysäure an. Die stattgefundene Ätherspaltung macht sich im PCG dadurch bemerkbar, daß sich unterhalb oder teilweise im Flecken der Methoxycarbonsäure ein weiterer anders gefärbter Fleck befindet. Von Vorteil ist die Feststellung, ob es sich um p-Methoxybenzoesäure handelt, die mit stabilen Diazoniumsalzen keine Farbreaktion liefert. Eine ähnliche Feststellung, daß bei der Alkalischmelze von Phenoläthern die Ätherbindung vollständig aufgespalten wird, haben kürzlich *Tishemko*, *Foliadov* und *Nosova*[14] getroffen.

Die bekannt gewordenen R_f-Werte der Hydroxybenzoesäuren, die als Spaltprodukte auftreten können, liegen oft recht nahe beieinander, und ein solches Verhalten ist auch zu erwarten, da es bei anderen Substanzen ähnlich ist. Deshalb ist es empfehlenswert, die Spaltprodukte in zwei Lösungsmittelgemischen zu chromatographieren, mit anderen Worten die sonst zur Identifizierung in der Papierchromatographie angewendeten Variationen auch hier zu benutzen. Das ist um so leichter durchführbar, als die notwendigen geringen Mengen an Ausgangsmaterial immer beschafft werden können.

Von den als Spaltprodukte möglichen Hydroxybenzoesäuren sind die Vanillin- und die Isovanillinsäure als einzige etwas schwierig zu identifizieren, und zwar wegen der gleichen R_f-Werte und der fast gleichen Farbreaktionen, die mit Echtschwarzsalz K und Nitrazol CF als Reagens auftreten.

Versuche, die gebildeten Farbstoffe durch eine Nachbehandlung mit Metallsalzen eventuell in der Farbe zu beeinflussen, haben bis jetzt noch nicht verwertbare Unterschiede ergeben.

Aus den R_f-Werten in zwei verschiedenen Lösungsmitteln läßt sich der R_M-Wert errechnen, der in ein Koordinatensystem eingetragen die Anzahl der Carboxylgruppen festzustellen ermöglicht, wie z. B. *Reichl*[15] vor kurzem gezeigt hat. Dasselbe ist auch nach *Bate-Smith* und *Westall*[16] für die Hydroxyphenyl-benzo-γ-pyrone möglich. Mit den bereits genannten Lösungsmittelgemischen konnten für die Hydroxybenzoesäuren jedoch noch nicht aus den zu R_M-Werten umgerechneten R_f-Werten die Anzahl der funktionellen Gruppen und die damit mögliche Konstitutionsbestimmung abgeleitet werden.

Eine Lösung dieser Frage ist durch die Verwendung anderer Lösungsmittel wahrscheinlich.

Bei der Prüfung der als Vergleichssubstanzen verwendeten Säuren hat sich gezeigt, daß die Verwendung der verschiedenen Lösungsmittel nicht nur eine bessere Identifizierung durch den R_f-Wert ermöglicht, sondern auch Begleitstoffe anzeigt, die als Verunreinigungen vorhanden sind. So war z. B. die β-Resorcylsäure durch Resorcin verunreinigt und konnte bei Verwendung von Äthanol : 2-n Ammoniak (9 : 1) und 20%iger wäßriger Kaliumchloridlösung durch die verschiedenen R_f-Werte festgestellt werden, während mit Butanol-Eisessig-Wasser (6 : 1 : 2) die Anwesenheit durch den gleichhohen R_f-Wert nicht erkannt werden konnte. Die Papierchromatographie in mindestens zwei verschiedenen Lösungsmittelgemischen ist als notwendige Forderung, um die Einheitlichkeit einer Substanz festzustellen, wiederholt in der Literatur erhoben worden. Das Auffinden einer neuen Substanz durch die Lage eines Fleckens ist papierchromatographisch möglich, aber nicht allein beweisend. Erleichtert wird dagegen ein Erkennen durch das Verhalten gegenüber spezifischen Reagenzien, besonders dann, wenn die R_f-Werte für die verschiedenen Säuren wenig voneinander differieren.

Das erwähnte Beispiel der β-Resorcylsäure zeigt gleichzeitig, daß sich unter Umständen das phenolische Spaltprodukt bei einem ungeeigneten Lösungsmittel nicht zu erkennen gibt.

Die mit verschiedenen Papieren, Lösungsmittelgemischen und Reagenzien erhaltenen R_f-Werte und Nachweise, der bei der Flavon- und Flavonolspaltung entstehenden Hydroxybenzoesäuren sind im Versuchsteil beschrieben. Während sich die R_f-Werte sowohl in Butanol-Eisessig-Wasser als auch in Eisessig-Salzsäure nur wenig voneinander unterscheiden und mit Ausnahme der 3,4,5-Trihydroxybenzoesäure hoch sind, konnten bei Verwendung von Äthanol-Ammoniak und Kaliumchloridlösung, bedeutend niedrigere festgestellt werden. Die Unterschiede der isomeren Vanillin- und Isovanillinsäure waren in den verwendeten Lösungsmitteln

jedoch stets gering. Mit den verschiedenen Reagenzien ist aber eine Unterscheidung zwischen den beiden Säuren durchaus möglich. Das von *Reichl*[16] verwendete Gemisch aus Eisessig-Essigester-Wasser war für Hydroxybenzoesäuren nicht brauchbar, weil sie mit der Lösungsmittelfront wandern. Das von dem gleichen Autor vorgeschlagene Gemisch aus Aceton und 0,5-n Ammoniumacetat auf dem mit Acetat getränkten Papier gab zwar keine signifikant unterschiedlichen R_f-Werte, jedoch hoben sich die Nachweisfarben vom Untergrund recht deutlich ab.

Um festzustellen, ob die Alkalischmelze von Einfluß auf die Hydroxybenzoesäuren bzw. ihre Methyläther ist, wurden Modellversuche durchgeführt. Mit den Spaltprodukten der Flavone wurde die zu erwartende bekannte Hydroxybenzoesäure ebenfalls auf das PCG aufgetragen, um den jeweiligen Farbton zu vergleichen. Auf die Spaltung der Methoxyderivate durch die Alkalischmelze wurde schon hingewiesen und aus dem Nachweis wird es möglich sein, aus den Spaltprodukten auf Methoxyderivate zu schließen. So gibt die p-Methoxybenzoesäure nach der Alkalischmelze dieselbe Reaktion wie die p-Hydroxyverbindung, aber die Färbung des Fleckens ist uneinheitlich. Diese Beobachtung konnte bei allen Methyläthern der Säuren gemacht werden. Die Vanillin- und die Isovanillinsäure zeigten außerdem auch die Farbreaktion der Protocatechusäure. Die Gallussäure ließ nach der Schmelze ebenfalls die Protocatechusäure erkennen. Bei der Veratrumsäure wurde Protocatechusäure und Vanillinsäure festgestellt. Kaffeesäure zeigt als Spaltprodukt die Protocatechusäure und die Chlorogensäure neben Protocatechusäure noch die p-Hydroxybenzoesäure an. Die beschriebenen Spaltprodukte sind jedoch nur dann in wesentlicher Menge anzutreffen, wenn die Temperatur zu lange über 250° ausgedehnt wird.

Der Nachteil der Alkalischmelze, die Spaltung der Methyläther, kann nach *Karrer*[17] durch alkalische Hydrolyse mit verd. Alkalien oder Baryt-Wasser bzw. alkalischem Wasserstoffperoxyd vermieden werden. Beide Verfahren müßten auch auf Mikrogramme der Flavone anwendbar sein*. In diesem Zusammenhang sind auch die Untersuchungen von *De Lorenzi* und *Da Re*[19] zu erwähnen, die die aus der Ölindustrie bekannte Verseifungszahl auf Chromone übertragen und dadurch das Molekelgewicht bestimmen. Die erforderliche Menge beträgt 4 bis 5 Millimol Chromonderivat und verseift wird mit 0,5-n Alkalilauge. Auch dieses Verfahren dürfte sich auf Milligrammengen Chromone übertragen lassen, zumal *Gorbach*[20] die Bestimmung der Verseifungszahl für 1 bis 2 mg ausgearbeitet hat.

* *Tayeau* und *Masquelier*[18] haben bei der Alkalispaltung des Leucoanthocyans aus Erdnußschalen das Verfahren von *J. Bougault* (Thèse Sci., Paris 1902) verwendet, das zum Schutz der Methoxylgruppen besonders brauchbar ist.

Für den Nachweis der Hydroxybenzoesäuren sind verschiedene Reagenzien vorgeschlagen, von denen diazotierte Sulfanilsäure von *Kulkarni* und *Merchant*[10] sowie *Bray, Thorpe* und *White*[21] verwendet wurde. Ebenso beschreiben *Bray, Thorpe* und *White* die Verwendung diazotierten p-Nitranilins und von 2,6-Dichlor-chinon-4-chlorimid. Eine Zusammenfassung der R_f-Werte von Hydroxybenzoesäuren und ihren Nachweis mit den Diazoniumverbindungen aus Aminobenzolsulfonsäure und p-Nitranilin hat *Bate-Smith*[22] bekanntgegeben.

Wir haben an Stelle von 2,6-Dichlorchinon-4-chlorimid das Dibromderivat im Tüpfeltest geprüft, das von *Boyland, Manson, Solomon* und *Wiltshire*[23] zum Nachweis von Hydroxybenzoesäuren und Phenolen in Borat-Puffer ($p_H = 9{,}2$) verwendet wurde. Eindrucksvolle Farbtöne wurden mit der p-Hydroxybenzoesäure, Vanillinsäure, Isovanillinsäure, Resorcylsäure, Resorcin und Phloroglucin festgestellt. Das Reagens dürfte ebenfalls brauchbar sein. Bei allen Nachweisen ist stets die Verwendung von mindestens zwei Reagenzien zu empfehlen.

Wir haben die vorstehend aufgeführten Diazoniumverbindungen mit den stabilen Diazoniumsalzen verglichen und kommen zu der Feststellung, daß die von uns vorgeschlagenen Substanzen sich weitaus besser zum Nachweis der Hydroxybenzoesäuren eignen, weil die entstehenden Reaktionsprodukte eine umfangreichere Farbskala aufweisen. Trotzdem glauben wir annehmen zu dürfen, daß der Nachweis mit den stabilen Diazoniumsalzen auch nicht endgültig ist und durch andere Nachweise ersetzt werden wird, wie z. B. kürzlich *Lindsey* und *Commins*[24] für Phenole gezeigt haben. Die beiden Autoren beschreiben die Bestimmung der Phenole, die als regelmäßige Verbrennungsprodukte vorkommen, durch Chromatographie und Spektrophotometrie ihrer Methyläther, und zwar werden die quantitative Methylierung für Mikrogramme, ihre Trennung an Aluminiumoxydsäulen durch Elution mit Cyklohexan, die UV-Absorptionsspektren und die Bestimmung der Mengen der getrennten Methylaryläther durch UV-Spektrophotometrie angegeben. Dies zeigt, wie gegebenenfalls ein physikalisches Verfahren zu einem besseren Nachweis für die bei der Alkalispaltung erhaltenen Substanzen verwendet werden kann.

Die beschriebene Methodik hat sich für den Nachweis von Kämpferol in Aesculus hippocastanum[25] sowie für die Bestimmung von Flavonen in Arzneipflanzen als brauchbar erwiesen, worüber in einem anderen Zusammenhang berichtet wird.

Der Verfasser dankt der Firma Schott & Gen. für das zur Verfügung gestellte Supremax-Rohr. Er hat ferner Frau *Marlies Mayer* für ihren Beitrag zum Gelingen der Arbeitsweise zu danken.

Experimenteller Teil

Arbeitsvorschrift

Die im UV-Licht, eventuell durch Bedampfen mit Ammoniak festgestellte Lage der Flecken, wird wie üblich mit Bleistift markiert und der R_f-Wert bestimmt. Die Flecken werden ausgeschnitten und mit Methanol extrahiert, wozu unter anderen der Apparat nach *Zimmermann*[26] brauchbar ist. Von Bedeutung ist die Verwendung entsprechender Mikrogeräte, um Verluste durch Adsorption an zu großen Kolbenoberflächen zu vermindern. Das Methanol wird nach beendeter Extraktion so weit verdunstet, daß der zurückbleibende Tropfen mit einer Kapillare in ein 5 bis 6 cm langes Supremax-Rohr (Fa. Schott & Gen., Mainz) von etwa 2 bis 3 mm ⌀, das eine etwa 0,5 cm hohe Schicht festes Ätzkali enthält, eingebracht werden kann. Das Röhrchen wird in die 0,3 cm weite und 3 cm tiefe Bohrung eines Kupferblockes (6,5 cm hoch, 10 cm ⌀, in der Mitte ein Stabthermometer) eingesteckt und der Block vorsichtig bis etwa 250° angeheizt. Das vorhandene Methanol wird durch Erwärmen vorher vorsichtig aus dem Supremax-Röhrchen abgedampft. Die Schmelze wird so lange erhitzt, bis der Inhalt des Röhrchens weiß erscheint, jedoch nicht länger. Danach wird das Röhrchen abgekühlt und der Inhalt in 2 bis 3 Tropfen Wasser gelöst, die Lösung ausgeblasen und zur Entfernung der restlichen gelösten Schmelze dasselbe wiederholt. Die vereinigten alkalischen Lösungen werden mit 25%iger Salzsäure kongosauer gemacht und fünfmal mit je 1 ml Diäthyläther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge werden dreimal mit je 1 ml einer etwa 1-n Natriumhydrogencarbonatlösung ausgezogen und nach dem Ansäuern der wäßrigen Lösung wird diese mit 1 ml Äther ebenfalls fünfmal extrahiert. Die beiden Ätherauszüge, die das Phenol und die Hydroxybenzoesäure enthalten, werden in einem möglichst kleinen Kolben im kalten Wasserbad i. V. zur Trockene verdampft. Die jeweiligen Rückstände werden in einigen Tropfen Methanol gelöst, auf Whatman 1 oder S & S 2043 a aufgetragen und die nachfolgend angeführten Lösungsmittel zur Papierchromatographie verwendet. Wenn die Trennung in den phenolischen und den sauren Anteil nicht vorgenommen wird, kann direkt der aus der salzsauren Lösung mit Diäthyläther erhaltene Auszug chromatographiert werden.

Der direkten Verarbeitung geben wir den Vorzug, wenn chromatographiert werden soll und der Auftrennung in die beiden Spaltprodukte, wenn diese im Tüpfeltest geprüft werden.

Die ätherischen Auszüge lassen sich vorteilhaft bei Verwendung des Storchenschnabels nach *Gorbach* verarbeiten.

Tabelle 1 enthält den Flächeninhalt der bei der Alkalispaltung von 40 μg verschiedener Hydroxy- und Methoxy-phenyl-benzo-γ-pyrone auf-

tretenden Säuren bzw. Phenolen nach Papierchromatographie in n-Butanol-Eisessig-Wasser (6 : 1 : 2) und Besprühen mit Nitrazol CF in 2-n Natriumacetat. Papier: S & S 2043a und Whatman 1.

Tabelle 1

OH-Gruppen	Trivialname	Farbe	Flächeninhalt in mm^2
-,5,7,4′	Apigenin	R	260; 320
3,5,7,2′,4′	Morin	G (O)	540; 408; 172
3,5,7,3′,4′	Quercetin	V	240; 212
3,-,7,3′,4′,5′	Robinetin	G (Resorcin)	236; 308; 220
-,5,7,3′,4′(OCH_3)	Diosmetin	V	148; 276; 352

Gleichzeitig werden die zu erwartenden Säuren chromatographiert und die R_f-Werte und Farbtöne verglichen.

Tabelle 2. Papierchromatographie der Hydroxybenzoesäuren in a) Butanol-Eisessig-Wasser (6:1:2) und in b) Eisessig-2-n-Salzsäure (70:30).

Hydroxybenzoesäure	Papier	Lösungsmittel	R_f	Reagens	Reaktion
4-OH	a	a	0,91	a	R
4-OH	a	a	0,91	b	RV
4-OH	a	a	0,89	d	RO
4-OH	b	b	0,89	c	R
2,4-OH	a	a	0,90	a	Bl
2,4-OH	a	a	0,92	b	Bl
2,4-OH	a	a	0,91	d	O
2,4-OH	b	b	0,83	c	O
3,4-OH	a	a	0,84	a	G
3,4-OH	a	a	0,85	b	GW
3,4-OH	a	a	0,83	d	RO
3,4-OH	b	b	0,78	c	WBl
3,4,5-OH	a	a	0,63	a	GBl
3,4,5-OH	a	a	0,63	b	GGü
3,4,5-OH	a	a	0,63	d	Br
3,4,5-OH	b	b	0,60	c	WGü
3(OH); 4(OCH_3)	a	a	0,92	a	RV
3(OH); 4(OCH_3)	a	a	0,90	b	BlGr
3(OH); 4(OCH_3)	a	a	0,87	c	V
3(OH); 4(OCH_3)	b	b	0,92	c	V
3(OCH_3); 4(OH)	a	a	0,92	a	RV
3(OCH_3); 4(OH)	a	a	0,91	b	Bl
3(OCH_3); 4(OH)	a	a	0,88	d	RV
3(OCH_3); 4(OH)	b	b	0,92	c	R (V)

Papier: a = S & S 2043a; b = Whatman 1.

Reagens: a = 0,3% Echtschwarzsalz K in 50%igem Äthanol; b = 0,3% Echtschwarzsalz K in 2-n Natriumacetat; c = 0,3% Nitrazol CF in 2-n Natriumacetat; d = 0,3% Nitrazol CF in KH_2PO_4—$Na_4B_2O_7$-Puffer (p_H 9,4)[27].

Tabelle 3. PCG von Hydroxybenzoesäuren und Phenolen in a) Äthanol : 2-n Ammoniak (9 : 1) und b) 20%iger wäßriger Kaliumchloridlösung

Reagens: Nitrazol CF in 2-n Natriumacetat

Hydroxybenzoesäure	Lösungsmittel	R_f	Reaktion
4-OH	b	0,66	R
2,4-OH	a	0,48	O
2,4-OH	b	0,44	RBr
3,4-OH	b	0,70	RO
3,4,5-OH	a	0,16	G
3,4,5-OH	b	0,46	—
3(OH); 4(OCH_3)	a	0,36	O mit violettem Rand
3(OH); 4(OCH_3)	b	0,61	V
3(OCH_3); 4(OH)	a	0,37	G mit violettem Rand
3(OCH_3); 4(OH)	b	0,62	RV
Resorcin	a	0,87	O
Resorcin	b	0,62	OBr
Phloroglucin	b	0,46	Br

Zusammenfassung

Die Alkalischmelze von Mikromengen von Hydroxyphenylbenzo-γ-pyron-Derivaten wird beschrieben. Der Nachweis der Spaltprodukte, Phenol und Hydroxybenzoesäure, durch Papierchromatographie in verschiedenen Lösungsmitteln, mit stabilen Diazoniumsalzen durch verschieden gefärbte Reaktionsprodukte und mit Hilfe der R_f-Werte wird angegeben.

Summary

A description is given of the alkali fusion of microquantities of hydroxyphenyl benzo-γ-pyrone derivatives. The detection of the clearage products, phenol and hydroxybenzoic acid by paper chromatography in various solvents with stable diazonium salts through different colored reaction products and with the aid of the R_f-values is outlined.

Résumé

Description de la fusion alcaline de microquantités de dérivés de l'hydroxyphenylbenzo-γ-pyrone. Les produits de scission, phénol et acide hydroxybenzoïque, sont identifiés après chromatographie sur papier en différents solvants, par des sels de diazonium stables donnant lieu à différents produits de réaction colorés ainsi que par les différentes valeurs du R_f.

Literatur

[1] *St. v. Kostanecki*, Ber. dtsch. Chem. Ges. **26**, 2901 (1893).

[2] *H. Simonis* und *C. B. A. Lehmann*, Ber. dtsch. Chem. Ges. **47**, 692 (1914).

[3] *H. Lieb* und *W. Schöniger*, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate mit kleinen Substanzmengen. Wien: Springer-Verlag. 1950.

[4] *N. D. Cheronis*, Transact. New York Acad. of Sciences **18**, Ser. II, 516 (1956).

[5] *N. D. Cheronis* und *S. Eleftheriou*, Sympos. Metropolit. Microchem. Soc. New York, 1956.

[6] *N. D. Cheronis* und *A. Vavoulis*, Mikrochem. **38**, 428 (1952); *N. D. Cheronis*, Micro- and Semimicro Methods, Technic of Organic Chemistry; *A. Weißberger*, Ed. 6. New York: Interscience. 1954. S. 479.

[7] *N. D. Cheronis*, *V. M. Levey* und *H. Stein*, Derivatization of Small Quantities of Organic Compounds, Sympos. Metropolit. Microchem. Soc. New York, 1956.

[8] *F. Feigl*, Spot Tests in Organic Analysis, 5. Aufl. Amsterdam: Elsevier. 1956.

[9] *R. Neu*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 196.

[10] *A. B. Kulkarni* und *J. R. Merchant*, J. Sci. Ind. Res. (India) **14 B**, 153 (1955).

[11] *E. C. Bate-Smith* und *T. Swain*, J. Chem. Soc. London **1953**, 2185.

[12] *G. Lindstedt* und *A. Misiorny*, Acta Chem. Scand. **5**, 1 (1951).

[13] *M. L. Doporto*, *K. M. Gallagher*, *J. E. Gowan*, *A. C. Hughes*, *E. M. Philbin*, *T. Swain* und *T. S. Wheeler*, J. Chem. Soc. London **1955**, 4249.

[14] *D. V. Tishemko*, *V. Foliadov* und *N. Nosova*, Zhur. Priklad. Khim. **29**, 1447 (1956); Chem. Abstr. **51**, 1884 (1957).

[15] *E. R. Reichl*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 955.

[16] *E. C. Bate-Smith* und *R. G. Westall*, Biochim. Biophys. Acta **4**, 427 (1950).

[17] *P. Karrer*, Bull. soc. chim. **1928**, 1041.

[18] *F. Tayeau* und *J. Masquelier*, Bull. soc. chim. biol. **31**, 72 (1949).

[19] *F. de Lorenzi* und *P. da Re*, Boll. chim. farmac. **95**, 235 (1956).

[20] *G. Gorbach*, Mikrochem. **31**, 116 (1943).

[21] *H. G. Bray*, *W. V. Thorpe* und *K. White*, Biochem. J. **46**, 271 (1950).

[22] *E. C. Bate-Smith*, Biochem. Soc. Symposia, Cambridge **3**, 62 (1949).

[23] *E. Boyland*, *D. Manson*, *J. B. Solomon* und *G. H. Wiltshire*, Biochem. J. **53**, 420 (1953).

[24] *B. T. Commins* und *A. J. Lindsey*, Analyt. Chim. Acta **15**, 446, 551 (1956).

[25] *R. Neu* und *E. Neuhoff*, Naturwiss. **44**, 10 (1957).

[26] *M. H. Zimmermann*, Science **122**, 766 (1955).

[27] *M. Pesez* und *P. Poirier*, Méthodes et réactions de l'analyse organique, Bd. III. Paris: Masson. 1954. S. 86.

From the Central Laboratory, Scientific Department, National Coal Board, North Western Division, Manchester, England

The Determination of Arsenic in Microgram Quantities in Coal and Coke

By

A. Crawford, J. G. Palmer and **J. H. Wood**

With 6 Figures

(Received September 12, 1957)

Coal and coke contain arsenic, in a combined form, which is evolved as the volatile arsenious oxide on combustion. The volatility of arsenious oxide gives rise to toxic hazards which require stringent control. In the brewing industry, where hops are dried by means of hot flue gases derived from the combustion of coke or anthracite, it is possible for the hops and, consequently, the beer, to become contaminated unless a fuel low in arsenic content is used. For this purpose it is essential that the contaminant is controlled at its source, and this is made possible only by an accurate knowledge of the arsenic content of the fuel. A further and more widespread aspect of the hazard, is the possibility of arsenical pollution of rivers and streams by the leaching of pulverised fuel ash and fly ash dumps by rain or surface drainage water, with consequent danger to cattle.

The development of an accurate method for the determination of microgram quantities of arsenic in coal and coke is therefore of some importance. The authors consider that an agreed method should be readily adaptable to routine analysis and should, as far as possible, avoid being complicated and time consuming. The original methods for the determination of arsenic, devised by *Marsh*, *Berzelius* and *Gutzeit*[1–3], have frequently been modified in an attempt to improve their accuracy. Even the more recent improvements in these methods[4–9] not only require very rigid control of chemical and physical conditions, many of which can seriously affect the accuracy of a determination, but also rely finally on the accuracy with which the analyst can compare an arsenical mirror,

a stain length or a stain intensity produced from a weighed portion of the sample, with those produced from known amounts of arsenic.

To avoid the major sources of error of the above methods, much work has been carried out to adapt suitably the use of the arsenomolybdenum blue complex in the place of the more conventional mirror or stain[10–12]. The use of this type of finish, by virtue of the complete absorption of the arsine in an oxidising solution and the instrumental measurement of the optical density of the arsenomolybdenum blue complex finally formed, not only obviates to a very large extent the rigidity of control of chemical and physical conditions of the foregoing methods, but also removes any possibility of bias on the part of the analyst when making visual assessments of the intensity of arsenical mirrors or stains.

A further source of error lies in isolating the arsenic from the organic and mineral matter present in coal or coke in a suitable form for its determination. The available methods involve either ignition in the presence of alkali[6], or "wet oxidation" in acid solution. Wet oxidation of the coal or coke with sulphuric acid and nitric acids has been chosen for two main reasons:

1. it is possible to add known amounts of arsenic at the start of a wet oxidation process and consequently, to examine the possibility of loss of arsenic during digestion;

2. existing methods for the analysis of mineral matter in coal and coke[13,14] utilise a wet oxidation procedure.

The principle of the method investigated is therefore:

1. oxidation of carbonaceous matter with nitric and sulphuric acids;

2. reduction of the arsenic in solution to arsine with hydrogen produced by the interaction of zinc and sulphuric acid;

3. absorption of the evolved arsine in dilute iodine solution;

4. reduction of the arsenic acid with hydrazine in the presence of ammonium molybdate.

5. An instrumental comparison of the light absorptive properties of the blue arsenomolybdenum complex formed, with similar solutions containing known quantities of arsenic.

The precautions found necessary in the various steps will now be considered.

Experimental

Wet Oxidation of the Coal or Coke

"Wet oxidation", or heating in a mixture of nitric acid and sulphuric acid, is an ideal method of obtaining the mineral matter of a coal or coke in a solution suitable for analysis. In the case of arsenic a certain measure of control has to be exercised to avoid loss during the process. In early trials[15,16] low results were occasionally encountered, and it

was considered that these may have been due to one or more of the following factors[17]:

1. The incomplete removal of nitric acid prior to the evolution of arsenic as arsine.

2. Loss of arsenic during "wet oxidation", either mechanically if the oxidation is allowed to become too violent, or by volatilisation.

3. The incomplete oxidation of organic matter.

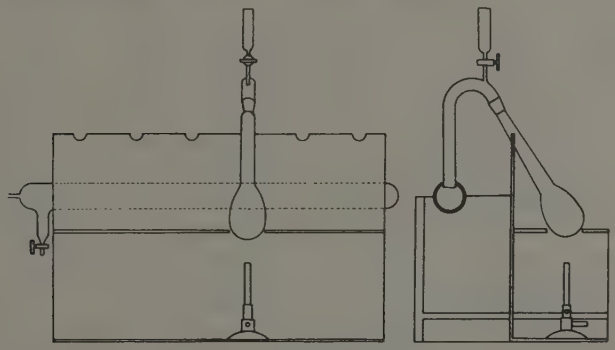


Fig. 1. Wet Oxidation Apparatus
Scale: 1/4 full size

Accordingly, each of these possibilities was investigated as follows:

1. The Incomplete Removal of Nitric Acid Prior to the Evolution of Arsenic as Arsine

The presence of nitric acid at the evolution stage appears to inhibit the formation of arsine. In order to measure this effect a series of solutions containing 10 μg of arsenic were carried through the normal evolution and colour development procedure in the presence of 0.0; 0.1; 0.2; ... 0.9; 1.0 ml of concentrated nitric acid. The results, which are tabulated in Table I show that the presence of more than the equivalent of 0.1 ml of concentrated nitric acid can be detrimental.

Table I. The Effect of Nitric Acid on the Evolution of Arsenic as Arsine

As added μg	10	10	10	10	10	10
Conc. HNO_3 ml	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Optical Density	0.626	0.630	0.576	0.458	0.170	0.0

As added μg	10	10	10	10	10
Conc. HNO_3 ml	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
Optical Density	0.0	0.016	0.0	0.0	0.0

Whether or no nitric acid is likely to be present in amounts greater than the equivalent of 0.1 ml of the concentrated acid after wet oxidation was explored in conjunction with the possible loss of arsenic during wet oxidation. The results are discussed in paragraph 2.

2. Loss of Arsenic During Wet Oxidation

If a loss of arsenic does occur during wet oxidation, it must be expelled from the reaction flask and it should be present in the distillate. A series of deliberately "violent" wet oxidations were carried out using a coal with an arsenic content of about 8 μg/g, and the liquid distillate from each determination was collected as well as the wet oxidised coal solution.

(a) *Distillate:* The distillates were found to contain tarry matter, which was removed by evaporating to small bulk, adding 7 ml of concentrated sulphuric acid and 3 ml of concentrated nitric acid and then further wet oxidising until a colourless solution remained. After removal of the bulk of the nitric acid, 10 ml of water was added and heating continued to fuming; this procedure was repeated.

The resulting solutions were then diluted to 35 ml with water and their arsenic contents determined (see Method p. 288).

(b) *Wet oxidised coal solution:* The parent wet oxidised coal solutions were diluted to 35 ml with water. 33 ml of each solution was reserved

Table II. The Determination of (1) Arsenic in the Distillate, (2) Arsenic in the Oxidised Coal Solution (3) Nitric Acid in the Wet Oxidised Coal Solution

Test	1	2	3	4	5	6	7
μg As in the distillate	0.3	0.5	0.4	0.5	0.2	0.0	0.0
μg As in "Wet oxidised" coal solution	7.0	8.0	6.9	6.9	6.6	7.5	7.5
Total μg As found	7.3	8.5	7.3	7.4	6.8	7.5	7.5
ml conc. HNO_3 in wet oxidised solution	0.006	0.004	0.005	—	0.005	0.012	0.010

Test	8	9	10	11	12	13
μg As in the distillate	0.0	0.1	0.5	0.5	0.5	0.65
μg As in "Wet oxidised" coal solution	7.8	7.6	7.8	4.6*	6.3*	7.0
Total μg As found	7.8	7.7	8.3	5.1	6.8	7.65
ml conc. HNO_3 in wet oxidised solution	0.014	0.007	0.009	0.005	0.006	0.007

* These low results were accompanied by a very marked greenish brown colour on addition of potassium iodide and stannous chloride (see paragraph 3 below).

for arsenic determination as in paragraph (2 a) above. 2 ml was used for the determination of nitric acid by the phenol disulphonic acid method, to supply data on the possibility of residual nitric acid being present. The results obtained are shown in Table II.

It can be seen that it is most unlikely that nitric acid will be present after wet oxidation in sufficient amounts to cause interference, and that although loss of arsenic can occur under "violent" conditions of wet oxidation, this is not a major cause of low results.

3. Incomplete Oxidation of Organic Matter

During these preliminary experiments it was noted that low results were associated with the occurrence of a greenish brown coloration on addition of potassium iodide and stannous chloride to prepare the solution for arsine evolution. This coloration coincided with a faint *yellow* colour in the final wet oxidised solution. To investigate this phenomenon, it was decided to carry out a series of wet oxidations using a coal containing about 9 μg/g, carefully controlling the conditions so that no violent reaction occurred. The wet oxidation was continued until the solution was colourless (or occasionally a tendency towards a faint green tinge persisted in the solution) and the colour of the residue was pure white; employing such conditions the following results were obtained, expressed as μg of As:

8.4; 8.6; 9.0; 8.3; 8.7; 8.7; 8.7; 8.7; 9.0; 8.7; 8.4; 8.8; 8.4.

The method laid down for the procedure of wet oxidation was based on this experimental work.

Determination of Arsenic

For the determination of the arsenic the method of *Kingsley* and *Schaffert*[10] has been used modified in the following details:

1. Reagents

Zinc. The "mossy" zinc recommended by the authors could not be readily obtained, but of the various forms tried (rod cut into 1 cm lengths, shot, pellets, granulated, and 1-cm pieces of rod coated with wax so as to expose only the uniform surface of the ends), promising results were obtained with zinc pellets (3 to 6 B. S. S. "As T" Grade). However, the best results have been obtained using granulated zinc with an arsenic content of less than 0.000002 per cent*.

Evolution Acid. To adapt the evolution procedure of *Kingsley* and *Schaffert*[10] for use with the wet oxidation procedure, it was essential to replace the hydrochloric acid by sulphuric acid. Good results are

* Supplied by Messrs. Hopkins & Williams Ltd.

obtained when the evolution solution is approximately 6 *N*, with respect to sulphuric acid, this being obtained by diluting the wet oxidised solution to 35 ml, which is the volume of solution used in the evolution procedure.

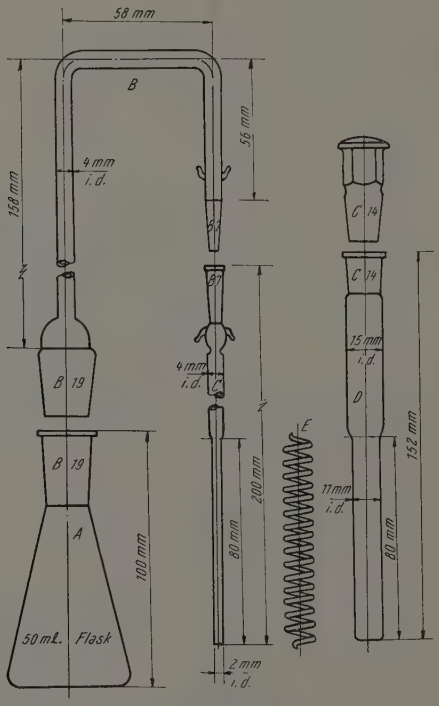


Fig. 2. Arsine Evolution and Absorption Apparatus

2. *Arsine Absorption Apparatus*

Difficulties were encountered in constructing the type of apparatus described by *Kingsley* and *Schaffert*[10] which would reproduce the recovery figures claimed. Similar difficulties were encountered using the apparatus of *Onishi* and *Sandell*[12]. The cause of low recoveries was found to be the incomplete absorption of arsine by the absorption system. This was measured by means of a second absorption tube in series with the "test" absorption tube. The difficulty was overcome by using an absorption tube containing a helix (Fig. 2), thus increasing the time of contact of

the gas bubbles with the dilute iodine absorbent. Several dozen sets of apparatus have been constructed and as shown in Fig. 3 and Table III, recoveries of 97–99 per cent have been obtained without difficulty.

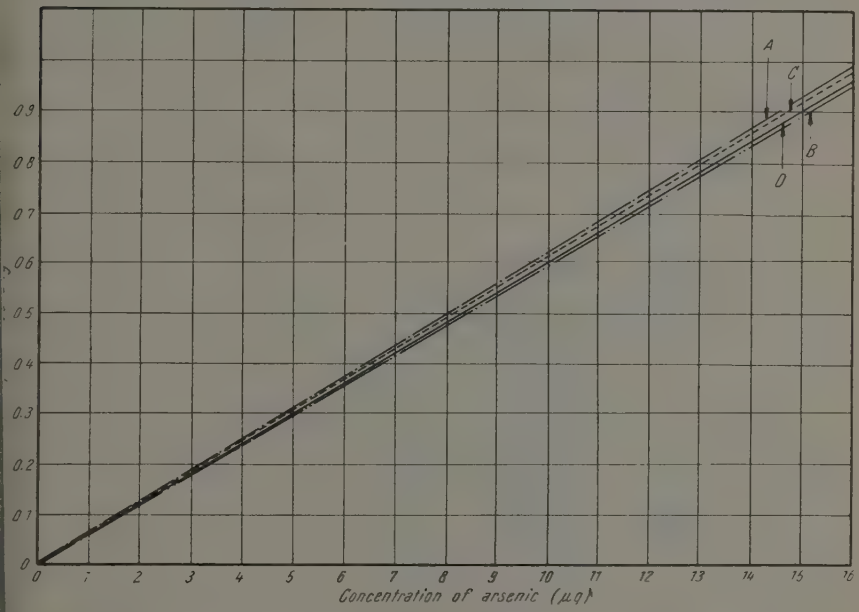


Fig. 3. The Variation of the Optical Density of the Arsenomolybdenum Blue Complex with Concentration of Arsenic

A The colour development stage. *B* The arsine evolution and absorption stage. *C* The wet oxidation stage. *D* The wet oxidation stage in the presence of 1 g of a low arsenic content anthracite.

Optical density readings determined using spectrophotometer "Unicam", type S. P. 500. 1-cm glass cells. $\lambda = 835$ nm. Blank allowed for

The Characteristics of the Arsenomolybdenum Blue Complex

In view of the variety of concentrations of acidity, ammonium molybdate and hydrazine recommended in published literature, it was decided to examine the effect of these reagents on the production of the arsenomolybdenum blue complex.

1. Effect of Sulphuric Acid Concentration and Ammonium Molybdate Concentration

The effect of these reagents was studied by developing the arsenomolybdenum blue complex equivalent to 10 μg arsenic in the presence

of 2; 4; 5; 6; 8; 10; 12; 14; 16 mg of ammonium molybdate in the final volume of 5.7 ml. Each ammonium molybdate concentration was studied over a range of acidity 0.0 N to 1.9 N with respect to sulphuric acid. As the equivalent ammonium molybdate concentration used in the method is 5 mg a blank was carried out at this level omitting only the arsenic. The results are illustrated graphically in Fig. 4.

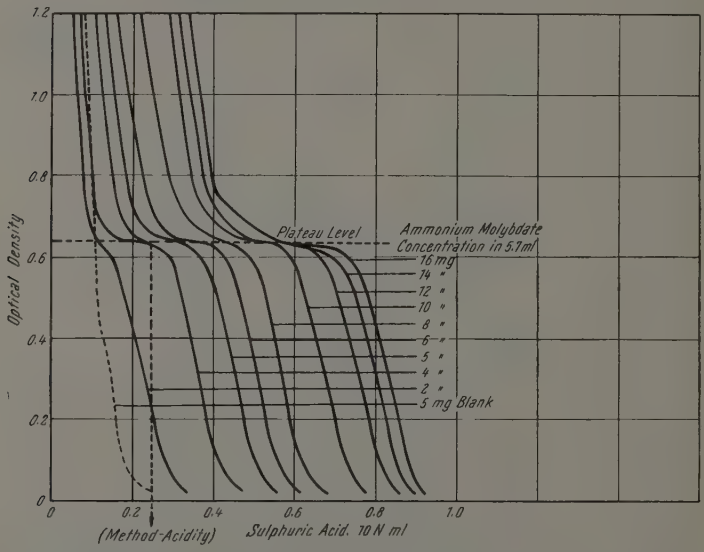


Fig. 4. The Effect of Ammonium Molybdate and Sulphuric Acid Concentration on the Formation of the Arsenomolybdenum Blue Complex
Optical density readings determined using spectrophotometer "Unicam", type S. P. 500. 1-cm glass cells. $\lambda = 835$ nm. 10 μg arsenic used throughout

These curves indicate that each ammonium molybdate concentration has an acidity zone, a plateau in which stable colour development is obtained. To the left of the plateau a marked increase in optical density for a small decrease in acidity occurs, due to the reduction of ammonium molybdate, illustrated by the blank. To the right of the plateau, there is a rapid fall in optical density for a small increase in acidity. The effect of ammonium molybdate concentration diminishes in the region of 12 to 16 mg where there is virtually a commom plateau with an optimum acidity of 1.1 N.

The concentrations recommended by *Kingsley* and *Schaffert* coincide with the 5-mg plateau. From the curves in Fig. 4, it appears that these

conditions are not the best and that more accurate control could be obtained by choosing working concentrations in the region of the 12- to 16-mg plateau. However, the use of a 1 per cent solution of ammonium molybdate in 5 *N* sulphuric acid ensures that if there is an error in the addition of this reagent the ammonium molybdate and acid concentrations will vary in the same direction and in the proportion required to maintain plateau conditions. For example, if in the addition of 0.5 ml of reagent

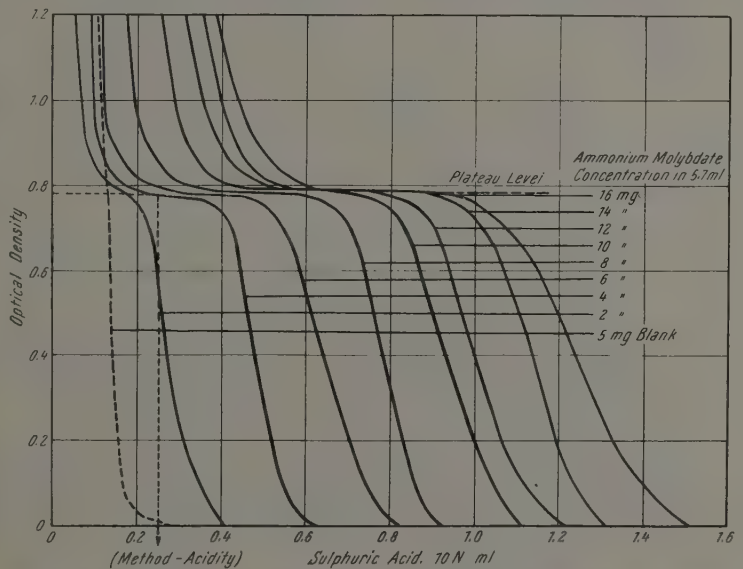


Fig. 5. The Effect of Ammonium Molybdate and Sulphuric Acid Concentration on the Formation of the Phosphomolybdenum Blue Complex
Optical density readings determined using spectrophotometer "Unicam", type S. P. 500. 1-cm glass cells. λ = 835 nm. 5 μg phosphorus used throughout.

there is an error of $\pm$ 0.1 ml, the colour development will be unaffected because the conditions of the 6-mg and 4-mg plateaus are satisfied. Thus provided the proportions of ammonium molybdate to acid concentration is maintained at the optimum level over a range of 4 to 16 mg of ammonium molybdate with an acidity range of 0.2 to 1.1 *N*, the colour development conditions will remain constant.

Similar work has been carried out replacing arsenic by phosphorus, silicon and germanium. In the case of phosphorus a similar trend is followed, see Fig. 5. Silicon and germanium do not form a molybdenum blue complex under the above conditions.

2. *Effect of Hydrazine Sulphate Conentrations*

A study of the effect of hydrazine sulphate concentration was made by developing the arsenomolybdenum blue complex for 10 μg arsenic in the presence of 2.5 ml of 0.002 *N* iodine solution, 0.5 ml of 1 per cent ammonium molybdate in 5 *N* sulphuric acid solution, and 0.0; 0.1; 0.2; ... 1.1 ml of 0.0375 per cent hydrazine sulphate solution, adjusting the volume in each case to 5.7 ml with water. The results, illustrated graphically in Fig. 6, indicate that the working level employing 0.2 ml of 0.15 per cent hydrazine sulphate has a good safety margin.

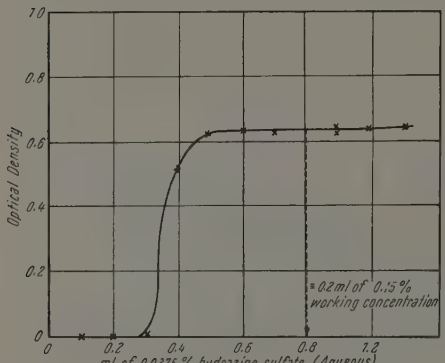


Fig. 6. The Variation of Optical Density with Hydrazine Sulphate Concentration
Optical density readings determined using spectrophotometer "Unicam", type S. P. 500. 1-cm glass cells. λ = 835 nm). 10 μg Arsenic used throughout

3. *Absorption Characteristics of the Arsenomolybdenum Blue Complex*

We have repeated the work of *Boltz* and *Mellon*[11], and have confirmed that the complex has an absorption maximum at 835 nm, and that the relationship of optical density to concentration is linear over the range of arsenic concentrations examined (see Fig. 3).

The Test of the Method

1. *Efficiency of the Various Stages*

The method is described in the next section. In order to test each step in it, a series of microgram quantities, within the range 0 to 16 μg of arsenic were added at the stages indicated below:

A The colour development stage.
B The arsine evolution and absorption stage.
C The wet oxidation stage.
D The wet oxidation stage in the presence of 1 g of a low arsenic content anthracite.

The results tabulated in Table III, and illustrated graphically in Fig. 3, show the efficiency of arsenic recovery for stages *B*, *C* and *D* with respect to the colour development stage *A*.

Table III. A Comparison of the Efficiency of Various Stages of the Method

	Optical Density														
µg As added	0	1	2	3	4	6	7	8	10	11	12	13	14	15	16
	0.007		0.133				0.441			0.676		0.800			1.000
A	0.007		0.132		0.252	0.373			0.614				0.864		0.988
	0.008				0.254	0.374			0.622				0.874		0.984
	0.011				0.253	0.384			0.622				0.872		1.000
	0.026		0.143		0.273	0.375		0.508	0.616						
	0.032	0.093		0.217			0.442		0.626		0.764				
	0.043		0.166		0.297			0.516			0.764				
B	0.028									0.684		0.808	0.876	0.950	1.032
	0.035				0.278	0.393			0.634				0.874		0.988
	0.031		0.147				0.440			0.676		0.796			0.978
	0.012		0.132		0.252	0.369			0.622						
C	0.038				0.274			0.518			0.758		0.884		1.010
D	0.087			0.268			0.508					0.868		0.992	
	0.086			0.260			0.497			0.738		0.864		0.990	

2. The Reproducibility of the Method when Applied to Coal and Coke

Using the method described, 8 coals, 18 anthracites and 3 cokes were analysed for arsenic content. The results are shown in Table IV.

Table IV. Some Typical Analysis Figures for Coal and Coke

Sample	As found μg	Average
Coal A	7.8; 7.9; 8.0; 8.4	8.0
„ HM	2.3; 2.3; 2.4	2.3
„ P	4.5; 4.6; 4.5	4.5
„ GM	5.9; 5.9; 5.7; 5.8	5.8
„ G	8.9; 8.6; 8.4; 9.0; 9.0	8.7
„ B 1	2.2; 2.0; 2.1; 2.0	2.1
„ B 2	5.2; 4.9; 5.0; 4.8	5.0
„ S	6.0; 6.7; 5.9; 6.7	6.3
Coke H	10.5; 10.2; 10.2	10.3
„ CA	2.4; 2.1; 2.3; 2.0	2.2
„ CB	6.0; 6.1; 5.9; 6.0	6.0
Anthracite 5304	0.8; 0.8; 0.9; 1.1; 0.9	0.9
„ 6274	2.9; 3.2; 3.0; 3.0; 3.1	3.1
„ 6281	1.9; 2.2; 1.8; 2.1; 2.3	2.1
„ 6850	5.0; 5.1; 4.8; 5.2; 4.9	5.0
„ 6853	6.3; 5.9; 5.7; 6.1; 6.2	6.0
„ 6862	2.0; 2.3; 2.1; 2.2; 2.5; 2.2; 2.1; 2.2; 2.4	2.2
„ 6863	2.2; 2.6; 2.7; 2.6; 2.3; 2.3; 2.3	2.5
„ 6866	5.2; 5.5; 5.1; 5.4; 5.2	5.3
„ 7222	2.3; 2.5; 2.3; 2.1; 2.3	2.3
„ 7244	3.1; 3.1; 3.1; 3.0; 3.0	3.1
„ 7245	1.8; 2.0; 2.1; 2.2; 2.3	2.3
„ 8246	2.3; 2.6; 2.7; 2.7; 2.7	2.6
„ A 1	1.9; 1.7; 1.4; 1.5	1.6
„ A 2	5.7; 5.4; 5.2; 5.9; 5.3	5.5
„ A 3	8.3; 8.3; 8.2; 8.3	8.3
„ A 4	12.0; 11.9; 11.4; 11.7	11.8
„ A 5	9.8; 9.8; 9.8; 9.9	9.8
„ A 6	17.1; 16.9; 16.7; 16.9	16.9

Method

Apparatus Required

Glassware is constructed from borosilicate glass. Ground glass joints, where used, comply with B. S. 572, "Interchangeable conical ground glass joints". Graduated glassware is of "*A*" quality.

Wet Oxidation Apparatus

A suitable apparatus is illustrated in Fig. 1. It consists of the following parts:

Kjeldahl Flasks. 300-ml capacity, fitted with a B. 24 ground glass socket neck.

Fume duct. This is fitted with a dropping funnel and a B. 24 ground glass cone at one end. Fume ducts may be of one piece construction or assembled from separate units by means of ground glass joints.

Fume extractor. This consists of a glass tube, approximately $1^1/_2$ mm in. dia., sealed at one end and drawn out at the other to form a connection point for the pump. The tube is fitted with a series of lipped holes, to accommodate several fume ducts; it also has a drain cock.

Glass water pump.

Digestion rack. A stand with several positions each of which will accommodate a Kjeldahl flask held at 45° over a bunsen burner, and with a holder for the fume extractor.

Arsine Evolution and Absorption Apparatus

This apparatus has been designed to ensure the efficient generation and absorption of arsine; the dimensions where given, must be adhered to. It consists of the following parts (see Fig. 2):

Arsine generator, A. A 50-ml conical flask fitted with a B. 19 ground glass socket neck.

Delivery tube, B. Thick walled glass tubing 4 mm internal diameter, fitted with a B. 19 ground glass cone at one end, and a B. 7 ground glass cone at the other. Glass hooks are fitted just above the B. 7 cone.

Extension delivery tube, C. Thick walled glass tubing, 4 mm internal diameter, fitted with a B. 7 ground glass socket at one end, with glass hooks beneath and drawn out at the other end to 2 mm internal diameter × 80 mm long.

Absorption tube, D. A tube 15 mm internal diameter approximately 510 mm in length, fitted with a C. 14 ground glass stopper. The lower 80 mm of the tube is of smaller internal diameter, approximately 11 mm, than the upper portion. The tube is fitted with a helix.

Helix, E. Glass or inert plastic material of circular section such as unplasticised polyvinyl chloride, having the dimensions 80 mm in length and 5 mm in pitch. The helix has an outside diameter such that it fits the lower half of the absorption tube freely but not loosely, and an internal diameter slightly larger than the narrow end of delivery tube *C*. A correctly fitted helix causes gas bubbles to follow a spiral course freely and without by-pass.

Springs. Small metal springs to ensure a gas tight joint between the delivery tube *B*, and its extentions *C*.

Spectrophotometer. A suitable instrument is the Unicam S. P. 500 or 600.

One 5-ml pipette and *three 5-ml burettes* graduated to 0.01 ml.

Reagents Required

All reagents must be of the highest purity obtainable, "AsT" grade being used where available. Distilled water is used throughout.

Sulphuric acid.	sp. gr. 1.84.
Nitric acid.	sp. gr. 1.42.
Stock iodine solution (0.02 *N*).	Dissolve 2.54 g of iodine in 25 ml of water containing 8 g of potassium iodide. Dilute to 1 litre and store in a dark bottle.
Working iodine solution (0.002 *N* and 0.001 *N*).	0.002 *N*: Dilute 10 ml of stock iodine solution to 100 ml with water. 0.001 *N*: Dilute 5 ml of stock iodine solution to 100 ml with water. Prepare the above fresh daily.
Ammonium molybdate solution (1% in 5 *N* sulphuric acid).	Dissolve 5 g of ammonium molybdate, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\,H_2O$ in 5.0 *N* sulphuric acid, and dilute to 500 ml with 5.0 *N* sulphuric acid.
Hydrazine sulphate solution (0.15% *w/v*).	Dissolve 0.15 g of hydrazine sulphate in 100 ml of water.
Stannous chloride (40% *w/v*).	Dissolve 40 g of stannous chloride in hydrochloric acid (sp. gr. 1.16) and dilute to 100 ml with hydrochloric acid (sp. gr. 1.16).
Potassium iodide solution (15% *w/v*).	Dissolve 15 g of potassium iodide in 100 ml of water. Prepare fresh daily.
Sulphuric acid solution (6 *N*).	Dissolve 200 ml of sulphuric acid (sp. gr. 1.84) in 1 litre of water.
Zinc.	Low-arsenic granulated zinc (Arsenic content less than 0.000002 per cent).
Lead acetate.	A saturated solution. Prepare fresh daily.
Stock arsenic solution (1 ml ≡ 1 mg As).	Dissolve 0.1320 g of arsenious oxide, previously dried at 110° C for 2 hours, in 50 ml of water containing 0.5 ml of 70 per cent sodium hydroxide and neutralise by adding 0.5 ml 70 per cent sulphuric acid. Dilute to 100 ml.
Working arsenic solution (1 ml ≡ 10 μg As).	Dilute 1 ml of stock solution to 100 ml with water. Prepare fresh daily, as required.

Procedure

Wet Oxidation Procedure

Weigh out 1.000 g of the coal or coke and transfer to a clean dry Kjeldahl flask, tapping the neck of the flask to remove any adhering coal dust. Assemble the wet oxidation apparatus and fit it to the digestion

rack (Fig. 1). Add 7.0 ml of sulphuric acid (sp. gr. 1.84) and 3.5 ml of nitric acid (sp. gr. 1.42) by means of the dropping funnel, rotating the Kjeldahl flask so as to wash down any adhering coal dust.

After the initial reaction has subsided*, commence heating, using a Bunsen flame**. No further adjustment of the burner is required until the final stages of the oxidation. When fumes of sulphuric acid only are being evolved, add 0.2 to 0.4 ml of nitric acid (sp. gr. 1.42) to the dropping funnel and run the acid dropwise into the flask. Dense brown fumes will immediately appear and continue to be evolved for 2 to 3 minutes. On disappearance of these fumes, add a further 0.2 to 0.4 ml of nitric acid (sp. gr. 1.42) and again allow the brown fumes to be evolved. Continue these additions of nitric acid until all visible carbonaceous matter has been oxidised, rotating the Kjeldahl flask periodically to wash down into the reaction mixture any carbonaceous matter adhering to the sides of the flask. After about $1^1/_2$ hours the reaction mixture should be a pale greenish yellow colour*** with no visible carbonaceous matter present.

Heat more strongly until white fumes appear and allow to fume for 5 minutes †. Allow to cool somewhat, remove the dropping funnel and fume duct assembly and add a few glass beads to the contents of the Kjeldahl flask. Add cautiously 10 ml of water, heat until white fumes appear and then fume gently for 10 minutes. Cool slightly, add 0.2 ml of nitric acid and then fume for a further 10 mins.

Repeat the procedure described in the last two sentences.

---

* In a few cases violent frothing occurs on addition of the mixed acids. This can be overcome by applying a damp cloth to the neck of the flask, coupled with intermittant heating as the froth subsides.

** The type of flame required is that provided by a conventional Bunsen Burner ($^5/_{16}$" dia.), the top of the burner being $1^1/_2$ to 2 inches from the bottom of the flask. The gas/air supply is adjusted so that the tip of the flame just impinges on the flask and the flame is nonluminous with no blue cone.

*** For the first 15 minutes after the commencement of heating, the reaction mixture is a tarry mass. In the next 15 minutes a change in colour from black to dark reddish brown, to amber and finally to pale yellowish green occurs. Some carbonaceous matter will remain after this final colour has been obtained and this must be removed by continued treatment. The time taken to reach this stage should not be more than $1^1/_2$ hours, except in the case of cokes, which require a little longer.

If after $^3/_4$ hour a black liquid still remains, (a) too much nitric acid has been added. The temperature should then be raised to distil off excess nitric acid, and then the normal oxidation continued as described, or (b) too high a temperature has been used, nitric acid being distilled off without reacting. In this case cool the mixture and heat as prescribed.

† If the colour reverts to an amber or deep red, add a further 0.2 to 0.4 ml of nitric acid, heat to fuming and fume for 5 minutes.

After cooling, add 10 ml of water, heat to fuming and fume for 20 minutes. Finally add another 10 ml of water, heat to fuming and fume for 10 minutes. Cool, add 10 ml of water and transfer quantitatively to an evolution flask, so that the final volume is 35 ml*.

Arsine Evolution and Absorption Procedure

To the 35 ml of solution in the evolution flask, add 2.0 ml of potassium iodide solution and 0.5 ml of stannous chloride solution, mixing well after each addition. Allow to stand for 15 minutes at room temperature.

Pipette 5 ml of 0.001 N iodine solution into an absorption tube, D, containing a helix**. Fit a cotton wool plug into both cones of the delivery tube B, moistening the B. 19 plug with saturated lead acetate solution. Connect the delivery tubes (B and C), moistening the joint with water and securing by means of the hooks and springs. Weigh out 5 g of zinc. Insert the delivery tube into the absorption tube, add the zinc to the evolution flask and complete the assembly of the apparatus as quickly as possible. Allow evolution to take place for 1 hour.

Colour Development and Measurement Procedure

At the end of the evolution period disconnect the absorption tube, add 0.5 ml of ammonium molybdate solution and 0.2 ml of hydrazine sulphate solution, by means of a 5-ml burette, inserting the ground glass stopper and shaking well after each addition. If a plastic helix is used it should be removed at this stage. Suspend the tube in boiling water for 10 minutes***. Cool to room temperature, transfer to a 1-cm cell and measure the optical density of the solution using a spectrophotometer at 835 nm, against water set at zero optical density.

A blank determination is carried throughout the procedure and used to correct for any arsenic present in the reagents.

Calibration

To a series of evolution flasks, add 0.0, 0.1 ... 1.6 ml of the arsenic working solution (1 ml $\equiv$ 10 μg As) followed by 35 ml of 6 N sulphuric acid. Carry out the procedure entitled "Arsenic Evolution and Absorption" and "Colour Development and Measurement". Plot the optical density readings obtained against arsenic content in microgrammes.

* This procedure is to ensure complete oxidation of organic matter.

** If the coal contains more than 0.0016 per cent of arsenic, either (a) take an aliquot of the wet oxidised coal solution containing not more than 0.0016 per cent, or (b) if the arsenic content does not exceed 0.0032 per cent, charge the absorption tube with 5 ml of 0.002 N iodine solution, dilute to 10 ml with water, after evolution, and add 1.0 ml of ammonium molybdate solution and 0.4 ml of hydrazine sulphate solution, to give a final volume of 11.4 ml.

*** A suitable water bath is a 1-litre beaker, fitted with an aluminium lid perforated with holes slightly larger than diameter of the absorption tube but smaller than the diameter of the C. 14 socket lip.

Calculation of Results

$$\frac{\text{Wt. of sample}}{(a - b) \cdot 10^{-6}} \cdot 100 = \text{As (per cent)}.$$

Where a = micrograms of As equivalent to the optical density of the sample solution.

b = micrograms of As equivalent to the optical density of the blank.

Acknowledgement

The authors are indebted to the National Coal Board for permission to publish this work, and wish to express their appreciation to the members of the staff of the National Coal Board, N. W. Division, Central Laboratory whose diligent work made this investigation successful.

Summary

A method is described for the determination of arsenic in coal and coke. Organic matter is subjected to wet oxidation and arsenic is brought into solution by treatment with nitric and sulphuric acids. The arsenic is reduced to the trivalent state, and evolved as arsine by the action of zinc and sulphuric acid. It is absorbed and oxidised to arsenic acid by a dilute iodine solution; and finally by treatment with an ammonium molybdate solution and reduction with hydrazine sulphate, an arseno-molybdenum complex with a blue colour is produced. The optical density of the coloured solution, measured at 835 nm, is proportional to the arsenic content of the sample, which may be determined by comparison with known standards.

Zusammenfassung

Eine Methode zur Bestimmung von Arsen in Kohle und Koks wurde beschrieben. Hierbei wird das organische Material mit Salpetersäure und Schwefelsäure verascht, wobei das Arsen in Lösung geht. Es wird dann durch Einwirkung von Zink- und Schwefelsäure zu Arsen(III) reduziert und als Arsenwasserstoff in Freiheit gesetzt. Dieser wird von verd. Jodlösung absorbiert und zu Arsensäure oxydiert. Schließlich entsteht durch Behandlung mit Ammoniummolybdat und Reduktion mittels Hydrazinsulfats ein blauer Arsen-Molybdän-Komplex. Die optische Dichte der gefärbten Lösung wird bei 835 nm gegen eine Vergleichslösung bekannten Gehaltes gemessen und ist dem Arsengehalt der Probe proportional.

Résumé

Description d'une méthode pour le dosage de l'arsenic dans les charbons et les cokes. La substance organique est soumise à une oxydation par voie humide, avec mise en solution de l'arsenic, par traitement par les acides nitrique et sulfurique. L'arsenic est réduit sous forme trivalente et par action du zinc et de l'acide sulfurique, il se dégage comme arsine. Il est absorbé et oxydé en acide arsénique par une solution d'iode diluée;

un traitement par une solution de molybdate d'ammonium et une réduction par le sulfate d'hydrazine donnent finalement naissance à un complexe arsénomolybdique de couleur bleue. La densité optique de la solution colorée mesurée à 835 nm est proportionnelle à la teneur de l'échantillon en arsenic; elle est déterminée par comparaison avec des échantillons types.

References

[1] *J. Marsh*, Edinburgh New Philosophical J. **21**, 229 (1836).
[2] *J. Berzelius*, Jahresber. **17**, 191 (1837).
[3] *H. W. Gutzeit*, Pharmaz. Ztg. **24**, 263 (1879).
[4] *A. E. Case*, J. Inst. Brewing **44** (N. S. 35), 362 (1938).
[5] *W. J. Stringer*, J. Inst. Brewing **60** (N. S. 51), 249 (1954).
[6] *H. Almond*, Analyt. Chemistry **25**, 1766 (1953).
[7] *N. I. Goldstone*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **18**, 797 (1946).
[8] *Ss. P. Bysstrow* and *N. W. Jegorow*, Apothekenwesen (russ.) **3** (6), 12 (1954).
[9] *K. Linhardt* and *I. Lauterbach*, Z. physiol. Chem. **292**, 207 (1953).
[10] *G. R. Kingsley* and *R. R. Schaffert*, Analyt. Chemistry **23**, 914 (1951).
[11] *D. F. Boltz* and *M. G. Mellon*, Analyt. Chemistry **19**, 873 (1947).
[12] *H. Onishi* and *E. B. Sandell*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 34.
[13] *F. Ellington* and *W. W. Adams*, National Coal Board, Central Research Establishment, Report Nr. 44, 1950 (Internal Publication).
[14] *W. J. B. Pringle*, National Coal Board, Coal Survey, West Midlands Division, D 6 F 12 (Internal publication).
[15] *D. Blair*, *J. G. Palmer* and *J. H. Wood*, National Coal Board, N. W. Division, Central Laboratory, Report No. 11,571, July 1954 (Internal publication).
[16] *J. G. Palmer* and *D. H. Ward*, National Coal Board, N. W. Division, Central Laboratory, Report Nr. 11,754, April 1955 (Internal publication).
[17] *J. G. Palmer* and *K. Pover*, National Coal Board, N. W. Division, Central Laboratory, Report Nr. 12,195, October 1956 (Internal publication).

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften

The Society for Analytical Chemistry

Symposium on Microchemistry — Birmingham University 20th—27th August, 1958 (both dates inclusive)

Organised by the Midlands Section and Microchemistry Group of the Society for Analytical Chemistry, under the patronage of the International Union of Pure and Applied Chemistry.

Arrangements for the Symposium are nearing completion. Plenary lectures will be given by:

Prof. Dr. Eng. *Fritz Feigl* (Brazil),
Prof. Dr. *H. Lieb* (Austria),
Prof. Dr. *A. A. Benedetti-Pichler* (U. S. A.),
Dr. *R. Belcher* (U. K.).

Lectures will also be given by other chemists of international repute. The following list is by no means comprehensive, but indicates some of the subjects to be covered:

Micro-identification of organic compounds, with particular attention to biological systems;
Microbiological assay of antibiotics, vitamins and amino-acids;
Microdetermination of physical constants;
Radio isotopes in microbiochemical research; Emission spectroscopy;
New Chelating agents and metal indicators; Flame photometry;
Practical applications of chemical microscopy;
Organic functional group analysis; Inorganic micro-analysis;
Quantitative analysis in the infra-red;
Compulsory microanalytical teaching, etc.

Lectures will take place in several streams and time will be devoted to the discussion of papers. Time will also be devoted specifically to discussion sessions to be opened by chosen specialists. There will also be an exhibition of apparatus, demonstrations of new techniques, a Ladies' Programme and a full programme of works' visits and entertainment, in addition to the comprehensive Scientific Programme.

Programmes and Application Forms, giving more detailed information, are now available and can be obtained on written application to the Honorary Secretary:

W. T. Elwell, F. R. I. C., I. C. I. (Metals Division) Ltd., P. O. Box No. 216, Research Department, Kynock Works, Witton, Birmingham 6.

Envelopes should be marked "Symposium".

Ordinary Meeting

An Ordinary Meeting of the Society for Analytical Chemistry was held at 6.30 p. m. on Tuesday, November 5th, 1957, in the Lecture Theatre of The Royal Institution, 21 Albemarle Street, London W. 1. The Chair was taken by the President, Dr. *J. H. Hamence*, M. Sc., F. R. I. C., and 222 members and visitors were present. The following paper was presented and discussed: "Recent Developments in Chelatometry" by Dr. *Rudolf Přibil* (Czechoslovak Academy of Sciences).

The main problems of the modern and very successful volumetric method of complexometry can be summed up in the question: How can one make complexometric titrations more selective? This problem can be solved in several ways. The influence of the p_H of the test solution was briefly discussed in connection with the interpretation of the Ringbom curve. The main problem consists in the choice of suitable indicators. The theory of so-called metallochromic indicators was outlined, and the mechanism of indication was emphasised. Further, the colour transitions of the following new indicators: xylenol orange, methylthymol blue, Thymolftalexon, Fluorexon, etc., was demonstrated. The new screening agents, especially those used for the lower range of p_H, consist of a further group of compounds, which enhance the selectivity of complexometric titrations. Some examples of selective screening were given. Modern separation methods, for example those based on extraction by means of organic solvents or on the use of ion exchangers, must be adapted to the specific character of complexometry. Some examples were given.

Ordinary Meeting

An Ordinary Meeting of the Society for Analytical Chemistry was held at 6.30 p. m. on Wednesday, December 4th, 1957, in the Meeting Room of The Chemical Society, Burlington House, London W. 1. The Chair was taken by Dr. *J. R. Nicholls*, C. B. E., F. R. I. C., a past President of the Society.

A discussion on "Standardisation" was opened by:

R. C. Chirnside, F. R. I. C. (General Electric Co. Ltd.).

L. S. Theobald, M. Sc., A. R. C. S., F. R. I. C. (Imperial College of Science and Technology).

J. Haslam, D. Sc., F. R. I. C. (Imperial Chemical Industries Ltd., Plastics Division).

G. Ingram, A. R. I. C. (Courtaulds Ltd.).

In the absence, through illness of Mr. *Theobald*, his contribution was read by Mr. *Chirnside*.

The speakers discussed various aspects of standardisation that are of importance in all analytical laboratories. For the standardisation of volumetric solutions, the use of an ultimate standard, for example, silver, or standards based on sulphuric acid, sodium carbonate or borax, and on oxidising substances such as potassium dichromate and potassium permanganate or the use of pure metals, were discussed. The value of "standard" samples, e. g., "B. C. S.", was also mentioned.

The need for standardisation in connection with the new techniques of spectroscopy, flame photometry, biological assay, radiochemistry, infra-red spectroscopy and so on was also discussed.

Discussion of certain aspects of standardisation in relation to the practice of microchemical analysis was included.

Midlands Section

Ordinary Meeting

An ordinary meeting of the Midlands Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 7 p. m. on Thursday, October 24th, 1957, in the Gas Showrooms, Nottingham. The Chair was taken by the Vice-Chairman of the Section, Dr. *S. H. Jenkins*, M. Sc., F. R. I. C., F. Inst. S. P.

The following paper was presented and discussed:

"Analytical Chemistry of Morphine Poisoning", by *A. S. Curry* (Home Office Forensic Science Laboratory, Harrogate).

A specific problem in toxicological analysis was chosen, which provided scope for a general discussion on the methods at present in use for analysing viscera for alkaloids.

The case involved the accidental consumption of a cough medicine by a young child. An estimated dose of 10 mg of morphine was ingested. Death followed after 5 days in hospital during which time a total of 20 mg of the morphine antagonist *N*-allyl-normorphine was administered by injection. The methods and results of the isolation, purification, separation, identification and quantitative assay of both these very similar compounds from the viscera was discussed.

Ordinary Meeting

An Ordinary Meeting of the Midlands Section of the Society for Analytical Chemistry held at 7 p. m. on Wednesday, November 13th, 1957, in the Main Chemistry Theatre, The University, Edgbaston, Birmingham 15. This was a joint meeting with the Birmingham and Midlands Section of the Royal Institute of Chemistry. The chair was taken by the Chairman of the Midlands Section of the Society for Analytical Chemistry, Dr. *R. Belcher*, F. R. I. C., F. Inst. F.

The following paper was presented and discussed:

"A New Line in the Development of Metal Indicators", by Dr. *Rudolf Přibil* (Czechoslovak Academy of Sciences).

Of about 100 compounds which have been suggested as end-point indicators in complexometry, the most important group is that of so-called metallochromic indicators. This concept was explained and the general structural prerequisities of such indicators discussed from the point of view of the theory developed by *Körbl* and *Přibil*. The colour transitions of a number of new indicators of the sulphonphthalein, phthalein and azo-dye groups was demonstrated. The possibilities of application of these compounds in qualitative and quantitative analysis were discussed and some examples were given.

Ordinary Meeting

An Ordinary Meeting of the Midlands Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 7 p. m. on Thursday, December 5th, 1957, in the Gas Showrooms, Nottingham. The Chair was taken by Mr. *C. A. Johnson*, B. Pharm., B. Sc., A. R. I. C., F. P. S.

A discussion on "Non-aqueous Titrations" was opened by *E. H. Tinley* (Chelsea Polytechnic).

A substance which functions as an acid in one solvent may have either neutral or basic properties when dissolved in another solvent. The probable

behaviour may be predicted from a consideration of the Lowry-Brønsted theory which was described briefly. The end-point of a non-aqueous titration may be detected by means of a visual indicator; alternatively potentiometric or high-frequency conductometric methods may be used. Substances which are very weak acids or bases in water can be titrated successfully in levelling solvents, whilst non-levelling solvents can be used in differentiating titrations of mixtures of either acids or bases of differing strengths.

The scope and limitations of non-aqueous titration of acids and bases as an analytical method was discussed.

Ordinary Meeting

An Ordinary Meeting of the Midlands Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 6.30 p. m. on Wednesday, December 11th, 1957, in the Mason Theatre, The University, Edmund Street, Birmingham 3. The Chair was taken by Dr. *R. Belcher*, F. R. I. C., F. Inst. F., Chairman of the Section.

A discussion on "The Analytical Chemistry of Copper and its Alloys" was opened by *H. J. G. Challis*, F. R. I. C., A. I. M. (I. C. I. Metals Division).

The analytical chemistry of copper and its alloys covers the determination of some twenty elements, metallic and non-metallic, which may be present either as impurities or alloying constituents.

Methods used by the Metals Division of Imperial Chemical Industries was outlined and discussed with particular reference to physico-chemical procedures developed for rapid control analysis. Comparison was also made with instrumental methods, e. g. spectrographic and the more recent direct reading technique. Finally, outstanding problems were emphasised and an indication given of future trends of analytical research in this field.

Annual General Meeting of the Physical Methods Group

The Thirteenth Annual General Meeting of the Physical Methods Group of the Society for Analytical Chemistry was at 6.30 p. m. on Tuesday, November 26th, 1957, in the Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, Piccadilly, London W. 1. Dr. *J. E. Page*, F. R. I. C., was in the Chair.

The following officers were elected for the forthcoming year:

Chairman: Mr. *R. A. C. Isbell*, A. Inst. P.

Vice-Chairman: Mr. *G. W. C. Milner*, M. Sc., F. R. I. C., A. Inst. P.

Hon. Secretary and *Treasurer:* Mr. *L. Brealey*, B. Sc., Boots Pure Drug Co. Ltd., Standards Department, Station Street, Nottingham.

The Annual General Meeting was followed by an Ordinary Meeting of the Group, at which the Chair was taken by the new Chairman, Mr. *R. A. C. Isbell*, A. Inst. P. The following lecture was presented by the retiring Chairman:

"Infrared Spectroscopy and the Analyst", by *J. E. Page*, D. Sc., Ph. D., F. R. I. C. (Glaxo Laboratories Ltd.).

The general principles of infrared spectroscopy, and its scope and limitations in qualitative and quantitative analysis was discussed. The value of infrared spectroscopy for the elucidation of the structure of new substances was reviewed and an attempt made to compare infrared spectroscopy with other analytical methods.

Examples were drawn largely from the fields of steroid and triterpenoid chemistry.

North of England Section

Ordinary Meeting

An Ordinary Meeting of the North of England Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 7 p. m. on Wednesday, November 13th, 1957, at the College of Further Education, Widnes. The Chair was taken by the Chairman of the Section, *A. N. Leather*, B. Sc., F. R. I. C. The following papers were presented and discussed:

"Ion Exchange Chromatography Applied to Closely-Related Organic Compounds" by *D. Logie* (I. C. I. Ltd.).

The paper was confined to the analysis of mixtures of chlorophenols. The ion exchange system employed comprises the strongly basic anion exchange resin Deacidite FF (Acetate form) with a non-aqueous solvent medium of pure methanol. The separation of the phenols is achieved either by graded elution with glacial acetic acid-methanol or by controlled p_H of the eluting medium using triethylamine-acetic acid-methanol buffer solutions. Ultra-violet absorption measurements are employed for the detection and determination of the separated phenols.

"Trace Element Determinations with the Aid of Ion Exchange Membranes" by *D. Logie*.

This was a short paper which drew attention to the value of ion-exchange membranes in micro analytical work. Particular reference was made to the determination of traces of boron in sodium metal.

A party of members visited the Research Department Laboratories of Imperial Chemical Industries Ltd. (General Chemicals Division), Widnes, at 2.15 p. m. on Wednesday, November 13th, 1957.

Ordinary Meeting

An Ordinary Meeting of the North of England Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 2.15 p. m. on Saturday, December 7th, 1957, at the City Laboratories, Mount Pleasant, Liverpool. The Chair was taken by the Chairman of the Section, Mr. *A. N. Leather*, B. Sc., F. R. I. C.

The following paper was presented and discussed:

"Present Trends in the Analysis of Feeding Stuffs", by *H. Pritchard*, M. Sc., F. R. I. C. (Analytical and Consulting Chemist, Birkenhead).

During recent years considerable developments have taken place in the animal feeding stuffs field; the modern, intensive methods of animal husbandry call for correct balance of the feed and supplementation with vitamins, trace minerals and anti-biotics. To enable the analyst to keep abreast of this progress, spectrophotometry, chromatography, microbiological assay and other modern laboratory techniques have been widely introduced but some reluctance still exists to utilise these methods fully. In this paper the assay of Vitamins A and E were described and also the methods best suited for members of the Vitamin B complex. The assessment of protein by microbiological assay of the amino acids and the "available lysine" test was also dealt with. The tests are all well suited for use in the general analytical laboratory.

Scottish Section

Opening Meeting

The Opening Meeting of the 1957/58 Session of the Scottish Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 7.15 p. m. on Wednesday, October 30th, 1957, in the Central Hotel, Glasgow. The Chair was taken by the Chairman of the Section, Dr. *Magnus Pyke*, B. Sc., F. R. I. C., F. R. S. E. The meeting took the form of a Discussion on "The Estimation of Additives to Bread and Flour". The meeting was opened by *J. Sword*, M. A., B. Sc., Ph. D., F. R. I. C., Scottish Co-operative Wholesale Society Ltd., Regent Mills, Glasgow, C. 3. *A. N. Harrow*, A. H.-W. C., F. R. I. C., Bilsland Bros. Ltd., Glasgow, and *H. C. Moir*, B. Sc., F. R. I. C., Beatties Bakeries Ltd., Glasgow, also contributed.

The meeting was then open for general and informal discussion.

Western Section

Joint Meeting

A Joint Meeting of the Western Section of the Society for Analytical Chemistry and the Association of Public Analysts was held at 2 p. m. on Saturday, November 23rd, 1957, at the College of Technology, Ashley Down Road, Bristol. The Chair was taken by the President of the Association of Public Analysts, Mr. *F. C. Bullock*, B. Sc., F. R. I. C.

The following papers were presented and discussed:

"Instrumentation in Radioactive Analysis", by *E. Minshall*, M. Sc., F. R. I. C.

Mr. *Minshall* briefly described the instrumentation and measurement of radioactivity together with the necessary precautions to be observed and corrections to be made in order to obtain true values.

"The Effects of Radiation on Living Cells", by *H. F. Freundlich*, M. A.

Mr. *Freundlich* described the effects of radiation on living cells and discussed the Compton Effect and the importance of oxygen and enzyme in activation by radiation. The speaker covered the death of white cells and the possibility of infection increasing and also effects on blood vessels and loss of coagulant properties of the blood.

"Radioactivity in Sea Foods and Waters", by *G. V. James*, M. Sc., Ph. D., F. R. I. C.

Dr. *James* described the results of examination of imported canned foods, fish, seaweed etc. for radioactivity as well as samples of drinking water and radioactive Spa waters. The problems of preventing uptake of radioactivity by fishing vessels and their gear when in an area where a discharge has been made was also touched upon.

"Radioactivity and Its Detection in Effluents", by *R. H. Burns*, B. Sc., F. R. I. C.

Mr. *Burns* spoke of detection of radioactivity in effluents, legal aspects of discharge and treatment of wastes as well as control of discharge by the various Ministries and their Radiochemical Inspectors.

Joint Meeting

A Joint Meeting of the Western Section of the Society for Analytical Chemistry and the Mid-Southern Counties Section of the Royal Institute

of Chemistry was held at 7.45 p. m. on Thursday, November 28th, 1957, at the Cathedral Hotel, Salisbury. The Chair was taken by the Chairman of the Western Section, Mr. *P. J. C. Haywood*, B. Sc., F. R. I. C.

A lecture was given on:

"Current Practice in Chemical Pathology", by *I. MacIntyre*, M. B., B. S. (Postgraduate Medical School).

Current application of modern techniques was reviewed. The employment of absorption and emission spectrophotometry, chromatography, electrophoresis and radio-isotopes has lead to greatly improved speed and specificity of analysis.

Some of the advances in medical knowledge resulting were described.

Annual General Meeting

The Third Annual General Meeting of the Western Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 12 noon on Saturday, 11th January, 1958, in the Davy House, College of Technology, Ashley Down Road, Bristol. Mr. *P. J. C. Haywood*, B. Sc., F. R. I. C., was in the Chair.

The following officers were elected for the forthcoming year:

Chairman: Mr. *S. Dixon*, M. Sc., F. R. I. C.
Vice-Chairman: Dr. *G. V. James*, M. B. E., M. Sc., F. R. I. C.
Hon. Secretary & Treasurer: Dr. *T. G. Morris*, B. Sc.. A. R. C. S., D. I. C., Brockleigh, Clevedon Avenue, Sully, Glamorgan.

The Annual General Meeting was followed by an Ordinary Meeting of the Section which took the form of a discussion on:

"Perpetuation of Errors in Text Books".

Buchbesprechung

Paul Delahay: **Instrumental Analysis.** With 137 Figures, XIII, 384 p. New York: The Macmillan Comp. 1957.

This is a most interesting and attractive addition to the text-books available for the teaching of instrumental methods of analysis. The author has catered for the student in a very satisfactory way. His treatment of the subject matter is clear, careful and fundamental, and is simplified to an extent which will allow the industrious student to understand thoroughly the methods which are described. But the student is not pampered, or led to believe that the contents of the book are the whole of instrumental analysis. Full guidance is given both to additional literature and to the places in the book where theory has been deliberately simplified.

The most widely used methods are included, constituting thirteen chapters. These deal with the usual electrical and optical methods, X-ray analysis, mass spectrometry and nuclear radiation methods. The final chapter, of some forty pages, gives in some detail representative experiments suitable for a teaching course utilising the various methods, and including suggestions for further work, so that the scope of the course is not limited by the material actually included in the book.

At the end of each theoretical chapter there is an extensive bibliography. There is also a problem section designed to extend the knowledge of the student well beyond the content of the chapter. This section is usually presented in an interesting and stimulating fashion, being divided into sections representing extension of theory, application of theory, and literature survey. The last of these ought to prove very valuable.

As there are rather limited references to the literature later than 1955, methods which have advanced rapidly in the past year or two have not been fully treated. Thus, one would like to have seen more about spectrophotometric titrations. However, it is implicit in Professor *Delahay*'s treatment that the good student, after study of this book, will have acquired sufficient regard for the literature to keep track automatically of advances of this type.

Few errors have been noted. It was rather startling to find in the Table of Contents the "Nearnst Equation" referred to on three separate occasions: but this error is not repeated in the text.

This book can be recommended unreservedly to advanced students of analytical chemistry, and indeed to all users of instrumental methods in analysis, since close study of it will undoubtedly extend their knowledge. Professor *Delahay* is to be congratulated on a contribution to the field which cannot fail to improve the understanding and practice of analytical chemistry. This, in turn, must undoubtedly reflect favourably on the status of the science.

Cecil L. Wilson-Belfast

Abkürzungen	Abbreviations	Abréviations
Acta Chem. Scand.	Acta Chemica Scandinavica	
Amer. J. Physiol.	American Journal of Physiology	
Analyst	The Analyst	
Analyt. Chemistry	Analytical Chemistry	
Analyt. Chim. Acta	Analytica Chimica Acta	
Angew. Chem.	Angewandte Chemie (bis 1932 Zeitschrift für angewandte Chemie)	
Ann. Chem.	Liebigs Annalen der Chemie	
Ann. chim.	Annales de chimie	
Ann. Physik	Annalen der Physik	
Ann. physique	Annales de physique	
Arch. Biochemistry	Archives of Biochemistry	
Arch. Pharmaz.	Archiv der Pharmazie und Berichte der deutschen pharmazeutischen Gesellschaft	
Arch. sci. phys. nat.	Archives des sciences physiques et naturelles	
Ark. Kemi (Mineral. Geol.)	Arkiv för Kemi (Mineralogi och Geologi)	
Atti accad. Lincei (Rend.)	Atti della accademia nazionale dei Lincei (Rendiconti)	
Ber. dtsch. chem. Ges.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (bis 1944)	
Biochemic. J.	Biochemical Journal	
Biochem. Z.	Biochemische Zeitschrift	
Biochim. Biophys. Acta	Biochimica et Biophysica Acta	
Bull. soc. chim. Belgique	Bulletin de la société chimique de Belgique	
Bull. soc. chim. biol.	Bulletin de la société de chimie biologique	
Bull. soc. chim. France	Bulletin de la société chimique de France	
Canad. J. Chem.	Canadian Journal of Chemistry	
Chem. Abstr.	Chemical Abstracts	
Chem. and Ind.	Chemistry and Industry	
Chem. Ber.	Chemische Berichte	
Chem. Eng. News	Chemical and Engineering News	
Chemie	Die Chemie (1942—1945)	
Chem. Fabrik	Die chemische Fabrik (bis 1941)	
Chem. Industrie	Die chemische Industrie	
Chem. Ing. Techn.	Chemie-Ingenieur-Technik	
Chem. Weekbl.	Chemisch Weekblad	
Chem. Zbl.	Chemisches Zentralblatt	
Chem.-Ztg.	Chemiker-Zeitung	
C. r. acad. sci., Paris	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences, Paris	
Exper.	Experientia	
Gazz. chim. ital.	Gazzetta chimica italiana	
Helv. Chim. Acta	Helvetica Chimica Acta	
Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed.	Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition (bis 1947)	
J. Amer. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society	
J. Biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry	
J. Chem. Education	Journal of Chemical Education	
J. Chem. Physics	Journal of Chemical Physics	
J. Chem. Soc. London	Journal of the Chemical Society London	
J. Chem. Soc. Japan	Journal of the Chemical Society of Japan	
J. Gen. Chem. USSR	Journal of General Chemistry USSR	
J. Org. Chem.	Journal of Organic Chemistry	

J. Physic. Chem.	Journal of Physical Chemistry
J. Physic. Coll. Chem.	Journal of Physical and Colloid Chemistry
J. Physiol.	Journal of Physiology
J. Polymer Sci.	Journal of Polymer Science
J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie (bis 1943)
J. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry
Klin. Wschr.	Klinische Wochenschrift
Kolloid-Beih.	Kolloid-Beihefte
Kolloid-Z.	Kolloid-Zeitschrift
Mikrochem.	Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta (bis 1953)
Mikrochim. Acta [Wien]	Mikrochimica Acta
Mh. Chem.	Monatshefte für Chemie
Nature	Nature (London)
Naturwiss.	Die Naturwissenschaften
Österr. Chem.-Ztg.	Österreichische Chemiker-Zeitung
Physik. Z.	Physikalische Zeitschrift
Proc. Roy. Soc. London	Proceedings of the Royal Society of London
Rec. trav. chim. Pays-Bas	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas
Science	Science
Svensk Kem. Tidskr.	Svensk Kemisk Tidskrift
Trans. Faraday Soc.	Transactions of the Faraday Society
Z. analyt. Chem.	Zeitschrift für analytische Chemie
Z. anorg. Chem.	Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Z. Elektrochem.	Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie
Z. Naturforsch.	Zeitschrift für Naturforschung
Z. Kristallogr.	Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie
Z. Physik	Zeitschrift für Physik
Z. physik. Chem.	Zeitschrift für physikalische Chemie
Z. physiol. Chem.	Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie

Die Autoren werden dringend gebeten, bei allen Literaturzitaten anzugeben:

1. Titel der Zeitschrift in obenstehender Abkürzung,
2. Eventuelle Serienzahl in eckiger Klammer,
3. Bandzahl unterstrichen,
4. Seitenzahl,
5. Jahreszahl in runder Klammer.

The authors are urged to cite all the references as follows:

1. Abbreviated title of the periodical according to the above list,
2. eventual number of series, enclosed in crotchets (square brackets),
3. number of volume, underlined,
4. page-number,
5. year, enclosed in parentheses (round brackets).

Les auteurs sont instamment priés d'indiquer leurs sources comme suit:

1. titre abrégé du périodique selon liste ci-dessus,
2. numéro éventuel de la série, entre crochets,
3. numéro du volume, souligné,
4. page,
5. année, entre parenthèses ordinaires.

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Springer-Verlag in Wien, I., Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien, XIX., Chimanistraße 21.
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien, IX., Lustkandlgasse 52